

RECEIVED

JUN 0 6 2003

TC 1700

Attorney's Docket No.: 003364P021

#91

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application for:

Ho-Jin Kweon, et al.

Application No.: 09/429,262

Filed: October 29, 1999

For: POSITIVE ACTIVE MATERIAL FOR

RECHARGEABLE LITHIUM BATTERY AND METHOD OF

PREPARING SAME

Art Unit: 1745

Examiner: Dove, T.

37 C.F.R. § 1.131

DECLARATION OF HO-JIN KWEON

- I, Ho-Jin Kweon, hereby declare as follows:
- 1. I am a citizen of Korea.
- 2. I am an inventor of invention referenced above and detailed in the Application.
- 3. I am an Engineer for Samsung Display Devices Co., Ltd., 575, Sin-Dong, Paldal-Ku, Suwon-Si, Kyungki-Do, Korea, Samsung Display Devices Co., Ltd., has an interest in the present application.
- 4. I hold a Ph.D.(2000) in Chemistry from the Sungkyunkwan University and a B.S. (1987) in Chemistry from the Seoul National University. I am generally familiar with lithium secondary batteries.

- I am informed that Application Serial No. 09/429,262 was filed on October
 19999 in the United States, claiming priority from a previously filed Korean
 Application.
- 6. I have reviewed PCT Application No. WO 99/05734, which was published on February 4, 1999, by Takeuchi et al. The Examiner has cited WO 99/05734 against the claims of the above-identified application.
- 7. I have reviewed U.S. Patent No. 6,428,766, issued to Fujino et al., which was filed on October 25, 1999. The Examiner has cited Fujino against the claims of the above-identified application,
- 8. The invention disclosed and claimed in the above-identified patent application was conceived in Korea at least as early as December 20, 1998, as evidence by the attached Invention Report in Korean, a translation of which is also attached in English. In addition, the Application No. 99-7430 was filed in the Korean Industrial Property Office on March 6, 1999 (a certified copy of which was filed with the United States Patent and Trademark Office on October 29, 1999). This Invention Report was reduced to writing by Samsung at least as early as the date of the Invention Report, i.e., December 20, 1998. This Invention Report demonstrates a conception, and this Application demonstrates a constructive reduction to practice of the claimed invention of the instant application and were prepared under my direction and based on my own original work. In addition, I diligently worked with my co-workers and patent attorneys to file the Korean Patent Application No. 99-7430, after our Invention Report was complete. Therefore, the conception and diligence to the constructive reduction to practice of the invention disclosed and claimed in the above-identified patent application occurred to prior to the publication of Takeuchi et al., WO 99/05734, and prior to the filing date of Fujino et al., U.S. Patent No. 6,428,766.

I hereby declare that all statements made herein of my own knowledge are true and that all statements made on information and belief are believed to be true; and further that these statements were made with the knowledge that willful false statements and the like so made are punishable by fine or imprisonment, or both, under Section 1001 of Title 18 of the United States Code, and that such willful false statements may jeopardize the validity of the application or any patent issued thereon.

Dated: 05/16 , 2003

Respectfully submitted,

Ho-Jin Kweon

Inventor

Cheonan Seongseong dong San 24

Chungcheongnam-do, Korea

사용자: 전사원

발 명 신 고 서

대외비(보존기간:영구)

표분 발명신고서 제출시 반드시 3부 제출祭.

작성: 1998 年 12 月 20 日 1

_	1. 인명의 명 :	i-이사선시앙	안극 작물질								
1	7. 점 e= 1 0 1 1 2. 집 한 파 세 명 1	: 이지신시청	양수 활분실 개반		_						
F	5 to 4 to 4 to 5	명지는 本 바이	脚かの 特許(登)	()을 받은 權利불 (會배에 海機입니다	÷.					
	3. 맛병시(현됨/			주민등록민호	* *						
-	山利立列 /1		기술)에너지덲	: 640516-1047719 :	선인 성성동 설	1 21 W F / /					
- 1	정문: Kweon Hord		9712564		۲)	7//00					
- 1	必 禮元明/章		기술)에너지템		전한 성상동 수	1 24 11 7/20					
,	영상: Kim Geun B	an	9405949		ام .						
발	(3) \$ 卷亚/朴泉川 图是: Park Dong Gon		사외	· · 600302-1047517	숙명이지테어. 회약관	" Conge					
시				!							
기	的 丘母型 四	5. 种	기술)에너지렊	660627-1000617	전인 성성동 선	H 24 H (1)					
세	영문: Nob Hyung	Gon	9535673	•	۸)	, .					
લ	න /	,		:							
	영문:			<u>,</u>							
	발명자 연락저 15 04 17 560 3778										
	4. 위 편 기 술 5. 신 시 정 ᄼ	당사 또는 타사의 선행기술 【관련 북해번호및 사료님, 참고사용등 기재】 1. Li 이자전지용 양국 활물질의 표면처리 관련 부하 참조 2. LiMn204 분말의 표면처리에 의한 고은 수명 누싱 약성 들이 참조 □ 1인집 (기술인후 건도 (기술인시									
	6. 베 의 중 원	1654	파네출위후 검토	1건전행(출위회장	네! 이보, 너-	3, 13, 73					
α	.반병 투서장	특거인 것	श्र छर्छ	왕 남왕) 2 44	Though					
	7. 세 리 시 항										
11	8.세 인 빈 호		2/801	9. 선원시설간							
÷;	10.님 명 작			11.목(시)인도	वृ						
ठ च	12.वा य श	· □박종민		그이영필	1 /기타(.)					
꾸게	131.800最春502	:		. 14.기 세 코 또	•						
무시	15, 2] <1										

삼성전간(주)

소유권자 : 기술본부장 정선취 전투 운 영 지 : 지적패신그룹 마문규그끊? . 12-18 10:53 FRI FROM:

TO: 87785025535254#

사용자: 전사원

03-4-23;16:29 ;

발명기술평가서

대외비(보존기간:영구)

V백러수관무시에서 기재함.

:	부분에 대해서만 밥명자7	1 4	<u></u>	발생무시	1.하무시
	, i	선 세뚥이유중 또는 단기간(6개월)내	시용	•	•
į	(1) 세 참 이 됨	향후 3년내 적용 예상		!	
ı	72. 4 1.	적용 계획 無			
L		신규·기본 발명(개념 박명 포함))		-1
:	(2) 부 취 성	연 기술보다 개선된 발명		•	.,
į	(2) 41	년순 개선발명, 착상 아이디어		•	
		선행자료(무허, 논문, 도면 등) 3개이	상 점보		•
I	, (3) 선 랭 기 술	선행시로(특허, 논문, 도면 통) 1개이	상 처부	•	•
ž	[(해외출원시꿜수)	선행자료 철부 無			
8 7		세졈(움건), 제품+방법, 제공+방법-	+신치		
)[│ (4) 발명증류	방법, 방법+장치		•	
•		일반 장치(설비)			
	· ◇ 의 건 :				
	1				
	1				
	:			·	
		부서 : A, B, C, D, 출원不비		사 성 구	右 / 判

※뭐내출원평가결과 C.D건은 국내축원만 진행하고 해외출원진행은 하지 않음.

	na r	의 彦	원 띵	71	(국내평	기 A.B건)
예외평가 등급			Α,	В,	C.	D(폐외숙원인발)
헤외출인 내상각	1	개국]				
뭐 고 사 힘			•			

(참고: 해외평기등급은 출원국가 선정과 관련됨)

본 제안건은 상기 평가실과와 같이 줄원을 진행함.

प्र 🦠 锅

발명부서 삼성전관(주) (서명)

(서녕)

소유권자 : 기습기획팀장 김홍진호이사 운 영 자 : 지적재산그룹 이윤규그룹장

03- 4-23:16:29

12-18 10:53 FRI FROM:

대외비(보존기간:영구)

사용자! 전사원

발명 · 고안의 명세서

1. 밥병 • 단안의 병성 (발병의 대왕을 간영하게 기재할 것)

Li-이자전자의 양수 활물절로 사용되고 있는 LiMa2-xAlxON-yFy의 분발에 급속 alkoxide용액은 이용하 이 되면지리 합으로서 상수병 특성, 특히, 고온수병 특성 향상을 목적으로 함.

2.발명ㆍ고인의 상세한 설명

(관련기술 분야에서 통상의 기술을 기진 자가 용어하게 실시할 수 있을 성도로 빌병·기안의 목저,구성 작용 및 효과를 심세하게 기재하다. 시면이 부족하면 항목별로 14용지에 주기 기재할 것)

Tir 이차지지는 용국재료로(anoda)로 11-공속이나 탄소재료를 사용하고 있으며, 잉크(cathode)재료로는 chalcogenide 한학문을 사용하고 있다. Li 김속을 사용한 경우 dentrite의 형성으로 인한 전지 단락에 의해 폭발 위현성이 있어서 몸꼭채료로는 (눈굴속 대신 탄소새료로 대체되어 가고 있으며, 양국 채료로는 (iCoC), LiMn-C), LiNiO, LiNi, Ch.O, LiMnO 등의 복합금속 신화율동이 연구되고 있다. LiMn+O, LiMnO,는의 Mn-계 선택 울혈운 합성하기도 쉽고, 값이 비교적 싸며, 환경에 대한 오염도 적어 애력이 있는 물질이기는 하나, 용량이 작다는 단 심을 가지고 있으며, FiCoOx는 양호한 전기 전도도와 높은 전지 점압 그리고 우숙한 전략 특성후 보이며, 현재 SCNY사는에서 상업화님에 시판되고 있는 대표적인 cathode전국물질이다. 가격이 비싸다는 단점을 내꾸하고 있 다. TNIC)는 위에서 언급한 anthode 전략물질 중 기장 값이 싸여, 가장 높은 방전용량의 전지 특성을 나타내고 있으나 합성하기가 이러운 단점을 안고 있다. 특히, LiMn₂O₄는 방전용량은 비교저 다른 전국본실에 비하여 적으 나 전체 system의 연성성, Mn의 환경진회성등으로 입하여 차세대 대형 전자에서 가장 유명한 양국 활度질 새로 로 부리되고 있다. 그러나 spipel Mrr 게의 단점으로서는 고온에서 Mrg icin의 전해액에 대한 종출문제로 인한 수 명감소기 문제가 되고 있다.(본 특허에서는 Us patent No. <u>5759720</u>과 <u>5674645</u>에서 제시한 교본량, 참수명, 특히 1 고은 수염독성이 양호한 Bellcort인 LixMn2-yAlyO4-xFz 분알을 이용하여 고운 수병 특성은 너북 항상시켜 주호 IV 통과 강은 내용진지에 사용할 목적으로 금속-alLoxide용액으로 표면처리를 실시하여 새로운 성질을 갖는 금속 alkoxide coated LixMn?-yAty(가-차인 분일을 합성하여 고몬 수명 특성을 더욱 항상시켰다)

3.중레기술의 선명

(종래기호의 내용,문제점을 기재하뇌 도면을 참조하면서 설명함이 바람직하고 관련된 문헌,공부등이 있으면 반드시 표기될 것)

일반서으로 지국 움죄과 같은 복합남속산화물들의 합성은 전통적으로 원급신화불들을 조절하는 고상방법에 의 존해 왔다. Matsushita(松下)의 경우는 2단계 연속소결곱정은 이용하여 1단계(400-580℃)에서는 LiCN와 Ni산화물 과 (교신화물을 변용시켜 (차적으로 초기 산화물을 형성하였고, 2단계(600-780˚년)에서는 완집한 결정성물질을 합 성하는 공정을 위하였다. 또한 LiMn』), 전국물집의 경우도 LiOH와 MnO.독과 같은 금속산회물을 위에서 언급한 고상반응에 의하여 활성하는 방법을 취해왔다. 이처럼 기존의 목합금속신화를 저국은 제조하는 방법은 성당히 복잡하고 많은 설비의 공정을 기치는 방법으로서 합성시 많은 단점을 내모하고 있다. 또한 기존의 복합금속산회 붑 회성법은 합성은두가 비교적 높고, 반응물의 입자크기가 크기 때문에 입사의 형상(morphology)이나 표면 특 성(표면적, 기용크기)등의 윤리적 성질음 조절하는 것이 상당히 어려우며, 또한 이러한 물리석 성질은 전시의 전 기회회서 특성에 지대한 영향을 미치는 중요한 인자이기 때문에 합성방법이 디번화를 쾌하여 조절할 씹었기 있 나 중한 이외감은 방법으로는 표면 구소 및 형상의 변화등을 도모하기 힘들어 이러한 표면의 변화를 통한 선기 화회자 특성 성상에 대한 연구가 집심한 것으로 판단된다.《또한 LiMn,C) 를 사용하는 Li-이치선시의 경우의 특별 한 문제성으로 지적되고 있는 것들은 참시간 사용시, 또는 고환상태에서의 작동시 Mn ion의 용출 문제로 인한 항광 및 주장의 감소 문제들 인급현 수 있는 데 이러한 문제만 해결된다면 LiMn(A),의 사용에 의한 내형 이사선 지의 문제는 성당히 준어를 수 있을 것이라고 생각된다. (전기지통차, IV의 전력원으로 사용가능성) 이러한 특성 발 할정시기교사 Li의 당량을 1보니 크게하여 합성하거나 최근에는 Spinel 구조의 exygen의 일부를 L으로 치원하 어 고문소병 낚성을 한상시키는 등의 노력을 하고 있다.

3/5

소유권자 : 기습기회담왕 김홍진코이사 운 영 자 : 지력재산그룹 이룬규그룹장

12-18 10:54 FRI FROM:

TO: 83997785025535254#

PAGE: 05

AH

사용자: 전시원

대외비(보존기간:영구)

4.발명·고안의 상세한 구성 및 사용설명

(본발명의 도민을 식성 인율보호를 인용하면서 발명의 실세한 구성, 즉 실시예를 식용한 실제 기재하다. 다른 내양 즉 다른 실시예가 있으면 빠질없이 기술할 것, 단 제초방법은 공진축준에 따라 립병할 것) (실시에 1)

실경진회성이 우수하고 비교적 가격이 저렴하여 추후 Fi-이차전지 대청선지 분야의 양극 합뭄질렀 사용 기능성이 유망한 LiMn,C. 선극물질의 방전용량(discharge capacity)항상과, 고鉻조건(High (Cirate) 및 집수명의 특성을 향상, 특히 고온 조건에서의 특성을 향상시킬 목적으로 LI움과 끝난 방법으로 Li 이치전지용 진곡묶실을 방법으로 합성하였다. 비교에 1에서 언급하겠지만 비교에에는 Bellcore에서 구입 한 LivMn2-yAly(M-1/의 분발을 그대로 시용하여 동안한 방법으로 충방신 특성을 명기하여 본 실시예 와 비교하였다. 먼저, Belleure로보던 구입한 LixMn2-yAlyO4-步고의 분암을 AL isopropoxide분말과 ethanol 鮭 100℃성도의 온드에서 약 30분긴 reflux시켜 제조한 5wt%농도의 Al isopropoxide 용액箓 제소하여 시용하여 수분의 왕이 control되는 dry room 내 또는 실험성 조건에서 뿐말의 부피와 팅형 부피의 Al isopropoxide 용액을 취가하여 TixMn2 vAlvQ4·オZ의 분말의 표면을 모두 적신(welling) 후 건조시커 30 OTC에서 10시간 건조공기 분위기에서 열지리를 실시하여 표면 결정구소 및 형성을 변화시킨 분명을 제 조하였다. 이렇게 열처리한 분양에 대하여 SEM으로 형상을 관찰하였고, XND로 결정구조를 분석하였다. 이 용실을 이용 닷전제로 Super P(4wt%)를 사용하고 binder로 Kt-1300(4wt%)을 사용하였으며, NMP 용 배를 사용, tape costing하여 전국 극판으로 제조한 후 Li-금속은 대극으로 사용하여 coin type의 half 교배왕 구성한 후 성은(25℃)과 고은(50℃)의 두가지 조건에서 충방전 평가를 실시하여 본 발영에서 합성 한 전국 활물실의 특성(용량, 수명)될 평가하였다. A.3V~3.0V사이에서 0.1C+0.1C, 0.2C+0.2C, 0.5C+0.5 C, IC··IC(IOX)회)의 조긴으로 전유량을 변화시키며 평가하였다. /

(실시예 2)

화경진화성이 우수하고 비교적 가격이 저렴하여 주후 나 이치전지 대형전지 분야의 암국 활돌질로 사용 가능성이 유망한 LiMnyCx 전국물질의 방전용량(discharge capacity)항상과, 고룡소건(High Chrate) 및 장수명의 특성을 향상, 특히 고온 조건에서의 특성을 향상시킬 목적으로 다음과 건은 방법으로 ji 이차전시용 전국문질을 방법으로 활성하였다. 비교에 1에서 언급하겠지만 비교에에는 Belicore에서 구입 한 LixMn2-yAlyO4-xx의 분일을 그대로 사용하여 동일한 방법으로 충빙전 특성을 핑기하여 본 실시예 와 비교하였다. 먼저, Bellcore로부터 구입한 <u>LixMn2-yAly()4-#z의</u> 분말은 Al isopropoxide분말과 ethanol 날 100%정도의 온도에서 약 30분간 reflux시켜 제조한 5wt%동도의 Al isopropoxide 용액을 제준하여 시용하여 수분의 양이 control되는 dry room 내 또는 실험실 조건에서 분잁의 부띠의 유일 부띠의 AI isopropoxide 용액을 첨가하여 TixMn2-yAlyO4-步z의 분말의 표면은 모두 적신(webting) 후 건조시켜 90 아마에서 10시간 건조공기 분위기에서 열처리를 실시하여 표면 결정구조 및 형성은 변화시킨 분밀을 세 조네였다. 이렇게 열처리한 분일에 대하여 SHM으로 험삼을 관칠하였고, VII)은 검성구조를 분석하였다. 이 불필요 이용 도전체로 Super P(4wt%)를 사용하고 binder로 KF-1300(4wt%)을 사용하였으며, NMP 용 매팅 사용, tape casting하여 전국 극판으로 제조한 후 나 금속을 대국으로 사용하여 coin type의 half . rell분 구성한 후 성온(25˚C)과 고온(50˚C)의 두가지 조건에서 충빙전 평가를 실시하여 분 발명에서 합성 한 전국 활물질의 턱성(용량, 수병)을 평가하였다. 4.3V~3.0V사이에서 0.1C··0.1C, 0.2C→0.2C, 0.5C→0.5 C. IC↔IC(1(X)회)의 조건으로 전류량을 변화시키며 평가하였다

삼성전관(주)

소유권자 : 기습기획팀장 김홍진호이사 온 명 자 : 지적재산그룹 이문규그룹장 4-23;16:29

AH

사용자: 전시원

대외비(보존기간:명구)

(미백에 1)

다음과 권은 방법으로 신기회학적 특성과 물리화학적 특성 변화를 출상하여 실시에와 비교하여 보였다. Bellegre의 LixAn2 yAlyO4 제7 분발을 사용하였으며 영제으로 협상될 관심이었고, XdD로 결접구조흡 분석하였다. 이 물심을 이용 도선체로 Super P을 사용하고 binder로 N 1300을 사용하였으며, NMP 용매를 사용, tape casting하여 전국 국판으로 제조한 후 Li-금속을 대국으로 사용하여 coin cul type의 신지를 구성한 후 상은(25℃)과 고은(50℃)의 도기자 조건에서 실시예와 동일 조건으로 신기화학자 특성을 필가하였다.

5.반명 · 보안의 요.과

(발명에 의하여 발생한 독유의 효과를 황목별로 구체적으로 기재하되, 실명시 또는 경험치기 있으면 본 발명에서 힘성한 분발과 Bellcore본만의 구조적인 차이점을 그렇으로 LICHU면 도 1과 같이 건년이 나타낼 수 있으며, 이러한 경과는 병명자의 선행독해 결과를 citation하면 충분히 예속 기능할 것으로 판단된다. 축 도 1에서 모든 바압 같이 Bellcore 분일에서의 surface의 취외각에 이러한 Min - O 구조로 되어 있어 Min 이 전해백과 contact를 하여 고온에서의 전기화학적 증빙선 평기시 Min 의 전해액에 대한 용출현상으로 수명 특성이 나빠지는 것으로 생각되나 본 특허에서 합성한 Al - F 분일을 Bellcore의 LixMn2-yAlyOd-과 분일이 갖는 특성을 모두 만족시키면서 이세구조를 실떠보면, 분발 최외가을 약 10mm에서 100mm두께의 시1203 layer가 균용하게 둘러싸고(신축원된 LiCoO2, LiNit-xCoxO2의 표면처리 특허 환조) 있어 Min 과 전해액과의 contact를 약을 수 있어 전해액에 대한 Min의 용출 현상은 최대한 극복할 수 있어 고온에서 Min의 전해액에 대한 용출 현상으로 인한 수병 결한 특성을 고복할 수 있었다. 고온에서의 추기 충방전 특성은 의 변성도 떨어지는 특성을 나타내다 coin cell 50cycle 후의 수병 목성은 및이상 (50cycle 수병 실험이 끝나면 data를 다시 version-up하여 보내겠습)환상되는 것으로 보이 시크(koxide)등액에 의한 표면처리의 효과는 Min의 전해액에 대한 응출의 문제심을 취소화 시킬 수 있어서 투로 EV는데 이용할 것으로 기대되는 대협전지에서 그 기대효과는 삼당히 글 것으로 기대된.

6.claims

- 2. 표면처리 방법으로는 금속-alkoxide용액을 이용한 방법
- 3. 금속-alkoxide용액으로는 Si-alkoxide, Mg-alkoxoide, Ți-alkoxide, Al-alkoxide용액을 사용, 그 중 가장 석립한 것은 Al-alkoxide음액
- 4. 금속-alkoxide용액의 동도는 금속의 동도가 1wt%~50wt%
- 5. 표면지리 후 열처리 온도는 공기 또는 산소분위기에서 200で~1000で、 V 시간은 1시간~20시간
- 6. 표면처리된 금속산화물의 뚜께는 1nm~100nm
- 7. 표면처리된 급속신화물에서 급속의 양은 0. %~10% ▽

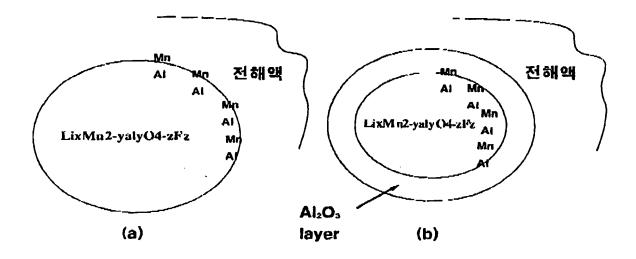
삼성전관(주)

4/"

소유권자 : 기술기회팀장 김홍전호이사 운 명 자 : 지적재산그룹 이문규그룹장 4-23:16:29

사용자: 전사원

대의비(보존기간:영구)



제 1도 Bellcore 분말과 Al-표면처리한 분말의 미세구조에 대한 간단한 개념도 (a) Bellcore 분말 (b) Al 표면처리 후 300℃열처리 분말

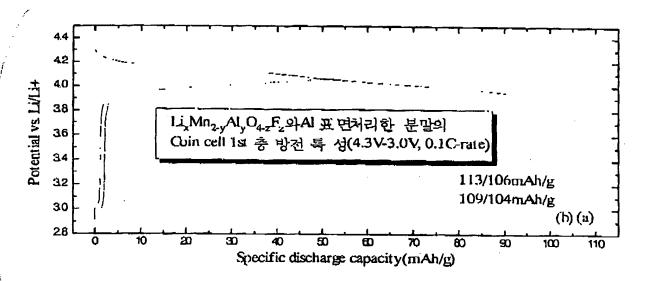


Fig. R: lkore LixtVn2-yAbyO4-zFi 분별와 이 분별의 표면을 Al-alkraid는 단데 이 근 표면 제 전략 등 300에서 열려진한 분명을 이용한 coincell la cycle 중 명단 목 성 전략 (a) Pulkore LixtVn2-yChyO4-zhz.
(b)(a) 문발에서-alkraid-유력 그는 포단되진한 수 3805년

제 2도 Belicore 분말과 Al-또면처리한 분말의 고온(50°C)에서의 coin cell 1st 충방전 특성(4.3V-3.0V, 0.1C-rat)

삼성전관(주)

소유권자 : 기술기획팀장 김용진호 1사 운 명 자 : 지적재산그룹 이문규고 1장

MI

사용자: 전사원

대외비(보존기간:영구)

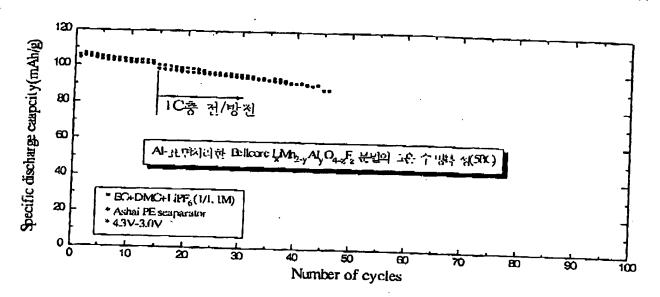


Fig. Bellcare Li_xMn_{2-y}Al_yO_{4-x}F₂ 분별하이 분말의 표면을 Al-alkurdut 용해 이 교 시리한 후 390에 인치리한 분말의 표면(30C)에 이 cuin cell 수 명 등 성 (a) Mare: No treatment (b) red: Al 표면처리 후 300C 처리

제 3도 Bellcore 분말과 Al-표면처리한 분말의 고은(50℃)에서의 coin cell 충방전 수명 특성(4.3V-3.0V)

INVENTION REPORT

Date: 1998-12-20

Inventor' name	Position/Number	Certificate of residence	Address
Kweon Ho-Jin	Technology) Energy lab 9712564	640516-1047719	Cheonan Seongseong dong San 24
Kim Geun Bae	Technology) Energy lab 9405949	610414-1093716	Cheonan Seongseong dong San 24
Park Dong Gon	Professor	600302-1047517	Sookmyung Women's University Chemistry
Noh Hyung Gon	Technology) Energy lab 9535673	660627-1000617	Cheonan Seongseong

Application of the invention or Utility

1. Title of th invention or utility

The present invention improves long cycle life characteristics, especially high-temperature cycle life characteristics by surface-treating $LiMn_{2-x}Al_xO_{4-y}F_y$ with a solution of metal alkoxide, the $LiMn_{2-x}Al_xO_{4-y}F_y$ being used as a positive active material for a Lisecondary battery.

2. The detailed description of the invention or utility

A Li-secondary battery uses Li-metal or carbonaceous materials as a negative active material, and chalcogenide compounds as a positive active material. Recently, carbonaceous material is extensively used instead of the metallic lithium due to problems of high reactivity toward electrolyte and dendrite formation of the lithium metal. The positive active material includes composite metal oxides such as LiCoO2, LIMnO₄, LiNiO₂, LiNi_{1-x}Co_xO₂, and LiMnO₂. Manganese-based materials such as LiMn₂O₄ or LiMnO₂ are the easiest to prepare, are less expensive than the other materials, and have environmentally friendly characteristics, but they have a low capacity. LiCoO2 is widely used as it has a good electrical conductivity and high battery voltage and manufactured by Sony, but is very expensive. inexpensive and has a high charge capacity, but is difficult to produce it. In particular, LiMn₂O₄ is the positive active material of choice for rechargeable lithium battery because of their stability of battery system, and environmentally friendly characteristics even though it has lower discharge capacity than other materials. However, the manganese-based compound has shortcoming in that Mn⁺ ion readily elutes to the electrolyte at high temperatures, thereby reducing cycle life. The present invention uses Ll_xMn_{2-y}Al_yO_{4-z}F_z having high capacity, long cycle life characteristics at high temperatures, which is disclosed in U.S. Patent No. 5,759,720 and 5,674,645 by Bell Communications Research, Inc (abbreviated: Bellcore) The present invention is to improve high-temperatures cycle life characteristics in order to use the compound in electric vehicle and produces a metal alkoxide coated LixMn2-vAlvO4-zF2 having improved high-temperature cycle life characteristics by surface-treating LixMn2-vAlvO4-_zF_z with a solution of metal alkoxide.

3. Related arts

Generally, composite metal oxides such as active materials are synthesized by a solid process. Matsushita employs two-step continuous sintering process in which LiOH, Ni oxide and Co oxide are react at 400 to 580°C to prepare intermediate oxide (1st step), and the resulting material is heat-treated at 600 to 780°C (2nd step) to

prepare a crystalline material. LiMn₂O₄ is prepared using LiOH and MnO₂ by the above process. As described above, the conventional process has shortcomings such as the complication process and a need for various equipment and process. In addition, the reaction temperature is high, and the resulting material has a larger particle size so that it is difficult to control physical properties such as morphology of the particle surface characteristics (surface area, pore size etc.), which is an important factor for determining battery performances. Thus, it is required to develop new procedure which is capable of controlling surface characteristics of the product. It is considered that LiMn₂O₄ can be useful for a power source of electric vehicle when the shortcomings such as elution of LiMn₂O₄ can be solved. Recently, in order to solve such shortcomings, active material with equivalent of more than 1 Li is prepared, or a part of oxygen is substituted with F in a spinel structure LiMn₂O₄.

3- 4-23;16:29

12/ 18

4. Detailed description of the invention or utility

(Example 1)

In order to improve discharge characteristics and cycle life characteristics at high rate and high temperatures of LiMn₂O₄ which is candidates for power sources of electric vehicle because of their low cost and environmentally friendly characteristics, a positive active material for a rechargeable lithium battery was prepared by the following procedure. Comparative Example 1 uses Li_xMn_{2-y}Al_yO₄₋₂F₂ powder available from Bellcore to measure charge and discharge characteristics. The measured results of Comparative Example 1 are compared with those of Example 1.

An Al-isopropoxide solution having a 5 wt% concentration was prepared by refluxing an Al-isopropoxide powder in ethanol at about 100℃ for 30 minutes. Li_xMn₂, _yAl_yO_{4-z}F_z powder available from Bellcore was mixed with the Al-isopropoxide solution at an Identical volume ratio in a moisture free dry room such that an overall surface of the powder became sufficiently wet by the solution, and be dried in the same room. Thereafter, the mixture was heat-treated at about 300 ℃ for about 10 hours under a dry air atmosphere to thereby prepare a metallic oxide-coated active material with modified surface structure and morphology. The morphology of the active material was identified by SEM, and the crystal structure was analyzed by XRD. The active material was mixed with Super P carbon for a conductive agent (4 wt%), KF-1300 polyvinylidene fluoride for a binder (4 wt%) and N-methylpyrrolidone for a solvent to prepare an active material slurry. The slurry is cast into a tape shape to prepare a positive electrode. The positive electrode is then assembled with a lithium metal as a counter electrode to thereby fabricate a coin-type half cell. The cell was charged and discharged at room temperature (25 $^{\circ}$ C) and high temperature (50 $^{\circ}$ C). The capacity and cycle life characteristics were measured between 4.3 V and 2.75 V by varying currents such as 0.1C \leftrightarrow 0.1 C, 0.2C \leftrightarrow 0.2 C, 0.5C \leftrightarrow 0.5 C, and 1C \leftrightarrow 1 C (total 100 cycles).

(Example 2)

In order to improve discharge characteristics and cycle life characteristics at high rate and high temperatures of $LiMn_2O_4$ which is candidates for power sources of electric vehicle because of their low cost and environmentally friendly characteristics, a positive active material for a rechargeable lithium battery was prepared by the following procedure. Comparative Example 1 uses $Li_xMn_{2-y}Al_yO_{4-z}F_z$ powder available from Bellcore to measure charge and discharge characteristics. The measured results of Comparative Example 1 are compared with those of Example 1.

An Al-isopropoxide solution having a 5 wt% concentration was prepared by refluxing an Al-isopropoxide powder in ethanol at about 100 °C for 30 minutes. Li_xMn₂₋

03- 4-23;16:29

13/ 18

 $_{y}Al_{y}O_{4-z}F_{z}$ powder available from Bellcore was mixed with the Al-Isopropoxid solution at an identical volume ratio in a moisture free dry room such that an overall surface of the powder became sufficiently wet by the solution, and b dried in the same room. Thereafter, the mixture was heat-treated at about 900°C for about 10 hours under a dry air atmosphere to thereby prepare a metallic oxide-coated active material with modified surface structure and morphology. The morphology of the active material was identified by SEM, and the crystal structure was analyzed by XRD. The active material was mixed with Super P carbon for a conductive agent (4 wt%), KF-1300 polyvinylidene fluoride for a binder (4 wt%) and N-methylpyrrolidone for a solvent to prepare an active material slurry. The slurry is cast into a tape shape to prepare a positive electrode. The positive electrode is then assembled with a lithium metal as a counter electrode to thereby fabricate a coin-type half cell. The cell was charged and discharged at room temperature (25°C) and high temperature (50°C). The capacity and cycle life characteristics were measured between 4.3 V and 2.75 V by varying currents such as 0.1C \leftrightarrow 0.1 C, 0.2C \leftrightarrow 0.2 C, 0.5C \leftrightarrow 0.5 C, and 1C \leftrightarrow 1 C (total 100 cycles.

03- 4-23:16:29

14/ 18

Comparative Example 1

The electrochemical and chemical properties were measured by the following method and the result was compared with that of Example. As a positive active material, Li_xMn_{2-y}Al_yO_{1-z}F_z was used. The morphology of the activ mat rial was identified by SEM and the crystal structure was analyzed by XRD. The active material was mixed with Super P carbon for a conductive agent (4 wt%), KF-1300 polyvinylidene fluoride for a binder (4 wt%) and N-methylpyrrolldone for a solvent to prepare an active material slurry. The slurry is casted into a tape shape to prepare a positive electrode. The positive electrode is then assembled with a lithium metal as a counter electrode to thereby fabricate a coin-type half cell. The cell was charged and discharged at room temperature (25°C) and high temperature (50°C), and the capacity and cycle life characteristics were measured at the same condition as with Example.

5. Effect of the invention or utility

The structure of the active materials according to the present invention and Bellcore are shown in FIG. 1. The result is expected from this inventor's report. As

Mn - 0

shown in FIG. 1, the active material of Bellcore has a $^{A1-F}$ structure on a surface so that Mn directly contacts with an electrolyte, thereby eluting Mn into the electrolyte at high temperature cycling which results in the deterioration of cycle life characteristics. On the other hand, the active material according to the present invention has good inherent characteristics of $\text{Li}_x \text{Mn}_{2-y} \text{Al}_y \text{O}_{4-z} \text{F}_z$ of Bellcore and an $\text{Al}_2 \text{O}_3$ layer with a thickness of about 10 nm to 100nm on a surface (see, the previously filed application regarding LiCoO_2 , $\text{LiNi}_{1-x} \text{Co}_x \text{O}_2$) which prevents the contact between Mn and the electrolyte, thereby inhibiting elution of Mn and preventing the deterioration of cycle life characteristics. The initial charge and discharge characteristic at high-temperature is found to be decreased about 1 % rather than Bellcore. However, the cycle life characteristic after 50 cycles is found to be increased by % or more (when the cycle life test after 50 cycles is completed, the data will be added). Thus, it is expected that the surface-treatment by Al-alkoxide solution can be prevented from the elution of Mn, and the active material of the present invention will be useful for power sources of electric vehicle.

6. Claims

1. New positive active material for a rechargeable lithium battery comprising:

Mn-included composite metal oxide or a chalcogenide compound for 3V-grade such as LixMnO2, LixMn1-yMyO2 (M=at least one metal selected from the group consisting of Al, CO, Cr, Mg, Fe and La), LixMn1-yMyO2-zFz (M= at least one metal selected from the group consisting of Al, Co, Cr, Mg, Fe and La), LixMn1-yMyO2-zSz

(M= at least one metal selected from the group consisting of Al, Co, Cr, Mg, F, or La), Li; or

Mn-included composite metal oxide or a chalcog nid compound with a spinel structure, such as LixMn2O4, LixMn2-yMyO4 (M= at least on metal selected from the group consisting of Al, Co, Cr, Fe, Mg and La), LixMn2-yMyO4-zFz (M = at least one metal selected from the group consisting of Al, Co, Cr, Mg, Fe, or La), LixMn2-yMyO4-zSz (M= at least one metal selected from the group consisting of Al, Co, Cr, Mg, Fe, or La),

(x, y and z have the same meanings with Bellcore),

wherein the metal oxide or compound is surface-treated and is useful in small industrials or huge industrials such as electric vehicle.

- 2. The surface-treatment is performed by using a metal-alkoxide solution.
- 3. The metal-alkoxide solution includes a Si-alkoxide solution, a Mg-alkoxide solution, a Ti-alkoxide solution, an Al-alkoxide solution, and preferably an Al-alkoxide solution.
 - The metal-alkoxide solution has a concentration of 1wt% to 50wt%.
- 5. After the surface-treatment, a heat-treating is performed at 200 to 1000℃ for 1 to 20 hours under air or oxygen atmosphere.
- 6. The metal oxide has a thickness of 1nm to 100nm after the surface-treatment.
 - 7. The content of the metal is 0. % to 10% in the metal oxide.

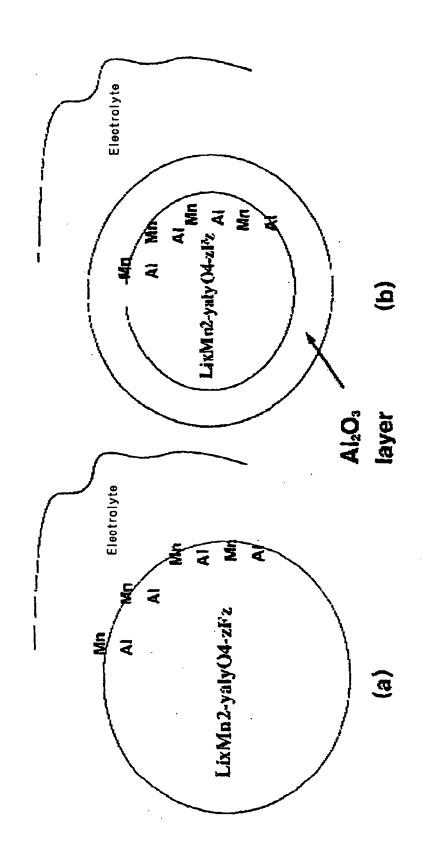


FIG. 1 is drawings showing the structure of positive active materials according to Bellcore and the present invention. (a) Active material according to Bellcore (b) Active material prepared by surface-treating with Al and heat-treating at 300 C

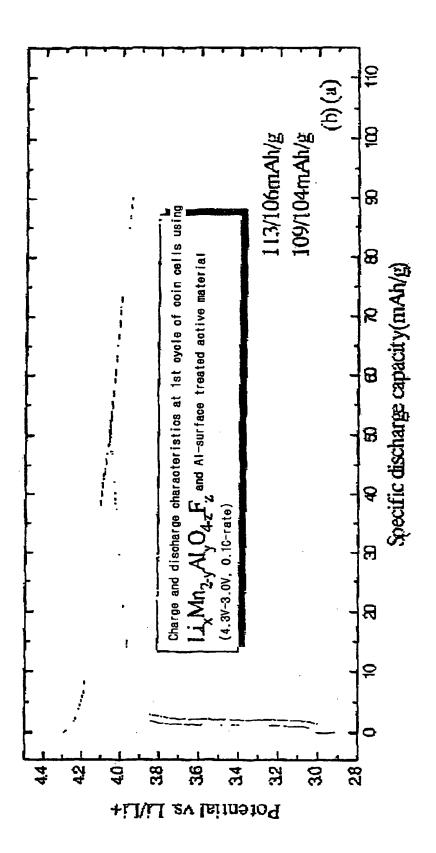


FIG. 2: Charge and discharge characteristics at 1st cycle of coin cells using active material according to Bellcore and Al-surface treated active material at high-temperature (50 °C) (4.3-3.0V, 0.1C-rate)

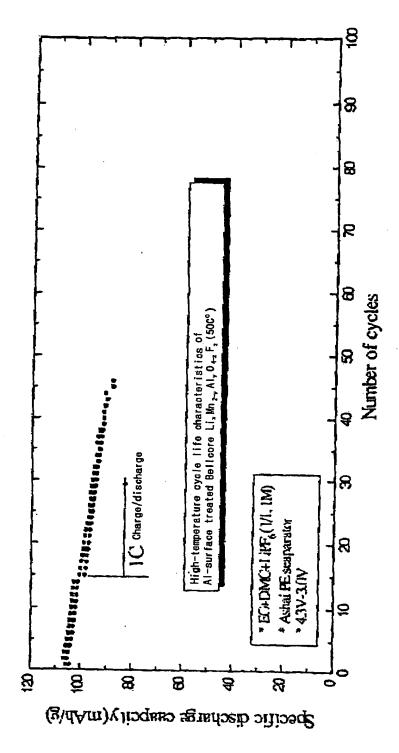


FIG. 3: High-temperature (50 ${\mathbb C}$) cycle life characteristics of Bellcore and Al-surface treated active material





IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application for:

Examiner: Dove, T.

Ho-Jin Kweon, et al.

Art Unit: 1745

Application No.: 09/429,262

Filed: October 29, 1999

For: POSITIVE ACTIVE MATERIAL FOR

RECHARGEABLE LITHIUM BATTERY AND METHOD OF

PREPARING SAME

37 C.F.R. § 1.131

DECLARATION OF HYUNG-GON NOH

- I, Hyung-Gon Noh, hereby declare as follows:
- 1. I am a citizen of Korea.
- 2. I am an inventor of invention referenced above and detailed in the Application.
- 3. I am an Engineer for Samsung Display Devices Co., Ltd., 575, Sin-Dong, Paldal-Ku, Suwon-Si, Kyungki-Do, Korea, Samsung Display Devices Co., Ltd., has an interest in the present application.
- 4. I hold a Ph.D.(1990) in Chemistry from the University of KAIST and a B.S. (1986) in Chemistry from the University of KAIST. I am generally familiar with lithium secondary batteries.

- I am informed that Application Serial No. 09/429,262 was filed on October
 19999 in the United States, claiming priority from a previously filed Korean
 Application.
- 6. I have reviewed PCT Application No. WO 99/05734, which was published on February 4, 1999, by Takeuchi et al. The Examiner has cited WO 99/05734 against the claims of the above-identified application.
- 7. I have reviewed U.S. Patent No. 6,428,766, issued to Fujino et al., which was filed on October 25, 1999. The Examiner has cited Fujino against the claims of the above-identified application,
- 8. The invention disclosed and claimed in the above-identified patent application was conceived in Korea at least as early as December 20, 1998, as evidence by the attached Invention Report in Korean, a translation of which is also attached in English. In addition, the Application No. 99-7430 was filed in the Korean Industrial Property Office on March 6, 1999 (a certified copy of which was filed with the United States Patent and Trademark Office on October 29, 1999). This Invention Report was reduced to writing by Samsung at least as early as the date of the Invention Report, i.e., December 20, 1998. This Invention Report demonstrates a conception, and this Application demonstrates a constructive reduction to practice of the claimed invention of the instant application and were prepared under my direction and based on my own original work. In addition, I diligently worked with my co-workers and patent attorneys to file the Korean Patent Application No. 99-7430, after our Invention Report was complete. Therefore, the conception and diligence to the constructive reduction to practice of the invention disclosed and claimed in the above-identified patent application occurred to prior to the publication of Takeuchi et al., WO 99/05734, and prior to the filing date of Fujino et al., U.S. Patent No. 6,428,766.

I hereby declare that all statements made herein of my own knowledge are true and that all statements made on information and belief are believed to be true; and further that these statements were made with the knowledge that willful false statements and the like so made are punishable by fine or imprisonment, or both, under Section 1001 of Title 18 of the United States Code, and that such willful false statements may jeopardize the validity of the application or any patent issued thereon.

Respectfully submitted,

Dated: 05/16, 2003

Hyung-Gon Noh

Inventor

Cheonan Seongseong dong San 24

Hxung Gon

Chungcheongnam-do, Korea

12-18 10:53 FRI FROM:

사용자: 전사원

신 고 서 명

대외비(보존기간:영구)

※본 방명신고서 제출시 반드시 3부 제출祭.

작성: 1998 年 12 月 20 日 1

- 1	1. 방병의 병 1 1	.i-이사선시8	· 암국 학물질				1				
) श्राह्मकाष्ट्र १ श्राह्मकाष्ट्र	.: 이지신시청	· 양·f 활분실 개반								
\ <u></u>	Få! Ø?	병자는 本 위학	게 關하이 特許(登)	k)을 받은 權利를 (會叫、引 海波引	나다.					
	3. 발명지(현태/		무시명/사번		**	<u>*</u>	시병				
	山利立列 /		기술)에너지덲	: 640516-10X7/19	선가 성성동	산 24 년	+3/4/				
	영상: Kweon Hord		9712564	!	시 ·						
	必 祖卍明/金		기술)에너지템	610414-1093716	관한 성성동	취 24명	The				
	영문: Kim Geun B		9405949	diddid grants	. ^)	,					
:	(i) 박동판/	3) 박香亚/朴東川		· 600302-1047517	숙명이지대역	tring					
	明是: Park Dong Gon			!	의 이 사						
¦	的 丘腊巴田	4. 神	기술)에너지렊	· 660627-1000617	전인 성성동	· 사 24 범	1/1/				
1)	영단: Noh Hymog	•	9535673	-	م		,				
ij	(S) /	•		ı							
	영문:										
	발명사 연락저 25 04 17 560 3778										
	1 # 8 4 1 4 4 1	20 U4 17 3XXV 3	3778		A . (14) 20-71 A	1.6123 ()	an 1				
	T	당사 또는 1. Li 이자	377H 타사의 선맹기술 선지용 양국 활문철: 분말의 표면처리에	의 표면처리 관련 +	부 허 참.←		2¶]				
	4. 취 편 기 숲	당사 또는 1. Li 이자	타사의 선맹기술 선지용 양극 팔문질의 분말의 표면처리에	의 표면처리 관련 +	부 허 참.←	위·소·	제)				
		당시 5년: 1. Li 이자 2. LiMn204	타사의 선맹기술 선지용 양극 팔문질의 분말의 표면처리에	의한 고온 수명 누 의한 고온 수명 누 민후 건도	⊹히 청소 싱 약성 ≒ 이 : 서☆ ૬	한 <i>소</i> 4시					
[4. 위 된 기술 5. 심 시 경 건 5. 해 의 줄 원 1. 반념 투서장	당사 SEL: 1. Li 이자 2. LiMn204 [1인] [기 기 기 기 기 기 기 기 기 기 기 기 기 기 기 기 기 기 기	타사의 선명기술 선지용 양국 활문질의 분발의 표면처리에 (기출 나무내출원후 검토 dea 의 도청/명 이	의한 고은 수명 수 의한 고은 수명 수 민후 건도 1/진행(송위희명 왕 강/왕강 동점 성명: 고	+ 問題 + 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1	한 내용인	Sign of the second				
(4. 위 된 기술 5. 심 시 경 건 5. 해 의 줄 원 1. 반념 투서장	당사 SEL: 1. Li 이자 2. LiMn204 [1인] [기 기 기 기 기 기 기 기 기 기 기 기 기 기 기 기 기 기 기	타사의 선명기술 선지용 양국 활문질의 분발의 표면처리에 (기출 나무내출원후 검토 dea 의 도청/명 이	의한 고은 수명 수 의한 고은 수명 수 민후 건도 1/진행(송위희명 왕 강/왕강 동점 성명: 고	+ 問題 + 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1	한 내용인	Sign of the second				
[4. 위 된 기술 5. 심 시 경 건 5. 해 의 줄 원 1. 반념 투서장	당사 SEL: 1. Li 이자 2. LiMn204 1 1인 위 1 1인 위 1 의 제 시킨인 T	타사의 선명기술 선지용 양국 활문질의 분말의 표면처리에 (기출 (기국내출원후 검토 dea 의 도치·땅 이 보호 당한성	의한 고은 수명 수 의한 고은 수명 수 민후 건도 1/진행(송위희명 왕 강/왕강 동점 성명: 고	+ 問題在 · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	한 내용인	Sign of the second				
11	4. 관련기술 5. 심시정구 6. 해외출원 1. 발명 부서장 7. 씨리시 양 3. 세인 번호 10. 팀 당 사	당사 SEL: 1. Li 이자 2. LiMn204 1 1인 위 1 1인 위 1 의 제 시킨인 T	타사의 선명기술 선지용 양국 활문질의 분발의 표면처리에 (기출 나무내출원후 검토 dea 의 도청/명 이	의 표면처리 관련 수 의한 고은 수명 수 민후 건도 기진행(송위의명 왕 강상왕) 목정 성명 : 고	+ 하 원수 성 다시 는데 (Vize) (대): 지보, (대) 우두왕 (사 본 4기원) 인	한 내용인	Sign of the second				
11 +;	4. 관련기술 5. 심시정구 6. 해외출원 1. 발명 부서장 7. 씨리시 양 3. 세인 번호 10. 팀 당 사	당사 SEL: 1. Li 이자 2. LiMn204 1 1인 위 1 1인 위 1 의 전	타사의 선명기술 선지용 양국 활문질의 분발의 표면처리에 (기술 나무내출원후 검토 선요 의 5청/명 이 것으로 당한성 기교육 (기제불비	의 표면처리 관련 + 의한 고은 수명 수 민후 건도 기진행(출위회명 등 건/영화 목정 성명 : 2 1,설명보위,용이선 9,선보시선가	+ 하 원수 성 약성 등에 (시호) (시 : 이 우두) (사 이 우두) (시 : 상시기(1) (인	한 내용인	Sign of the second				
11 11 15 15 15	4. 취원기술 5. 심시청구 5. 심시청구 6. 해외출원 . 반명투서장 7. 사리시 왕 3. 세인 번호 10. 번 당 사 12. 대 리 인	당사 또는 1. Li 이자 2. LiMn204 1인 위 기안 바 1의 전 기 기안 바 1의 전 기 기안 바 1의 전 기 기 기 기 기 기 기 기 기 기 기 기 기 기 기 기 기 기	타사의 선명기술 선지용 양국 활문질의 분발의 표면처리에 (기술 나무내출원후 검토 선요사 의 도쳤/ 및 이 것으로 당한당 기교류 (기제불비	의 표면처리 관련 *의한 고은 수명 두 민후 건도 기진행(출위회명 ** 참/용하는 목접 성명 : 2 1,설명보위,용이설 9,설보시키가 11.목(시)인도	+ 하 원수 성 약성 등에 (시한) (시 : 이 우두))	한 내용인	J. T. 27				
11 +;	4. 전 전 기술 5. 심시 정구 6. 해 외출 원 7. 석 리시 항 3. 세 인 및 호 10. 및 당 자 12. 대 리 인 13. SDB를 두고드	당사 또는 1. Li 이자 2. LiMn204 1인 위 기안 바 1의 전 기 기안 바 1의 전 기 기안 바 1의 전 기 기 기 기 기 기 기 기 기 기 기 기 기 기 기 기 기 기	타사의 선명기술 선지용 양국 활문질의 분발의 표면처리에 (기술 나무내출원후 검토 선요사 의 도쳤/ 및 이 것으로 당한당 기교류 (기제불비	의 표면처리 관련 *의한 고은 수명 두 전도 기진행(출위회명 보기 전형 보기 본 기 전형 보기 본 기 전형 보기 본 기 전형보기 용이선 및 이 기 지 기 주 (시)인도 □ 01명필	+ 하 원수 성 약성 등에 (시한) (시 : 이 우두))	한 내용인	J. T. 27				

삼성전판(주)

소유권자 : 기술본부장 정선위 전투 운 영 자 : 지적재신그룹 이문규그당()

PAGE:03

12-18 10:53 FRI FROM:

사용자: 전사원

발명기술평가서

대외비(보존기간:영구)

(의지수관부시에서 기재함.

	we at such Link Wind I	가 CHECK한 후 제출짲.	제인반			_
	부분에 대해서만 함하시	· 사 시 의 부		<u> 캠핑무시</u>	1, 81 4	<u>^\</u>
 -		선 세종이유중 또는 단기간(6개월)내	취용	•		•
;	(), 세 참 이 됨	향후 3년내 적용 예상		!		
ı	_	적				
!	g) 무 취 성	신규·기본 발명(개념 밝당 논학) 전 기술보다 개선된 밝영 단순 개선발명, 착상 아이디어		•		
1 1	 	선행자료(특허, 논문, 도면 등) 3개이(선행지료(특허, 논문, 도면 등) 1개이(상 정부 상 천부	•		
 ≧ ₽	! (재외중원시꿜수)	선행자료 철부 無				
K.		세점(물건), 제품+방법, 제공+방법+ • 방법, 방법+장치	i. 63 YI			
75	(4) 발명증류 	일반 장치(설비)				
	♦ 의 건 :					
	; 1					
	•		· -			
	: 국내출원평가결과[특	히부서 A. B. C. D. 출원不비	심	사 젊 구	右 /	4

※뭐내출원평가결과 C.D건은 국내축원만 진행하고 해외출원진행은 하지 않음.

oll	의 춭	T	-1	(국내평기	[N, D] · /
		Α.	B,	C.	D(혜외출원인판)
1	개국]				
	<u> </u>		Α.	А. В,	А. В. С.

[참고: 해외평가등급은 출원국가 선정과 관련됨]

본 제안건은 상기 평기결과의 같이 줄원을 진행함.

म भ श

발명부서 삼성전관(주) (서명) / 특허부서

2/5

(서녕)

소유권자 : 기습기획팀장 김홍진호이사 운 영 자 : 지적재산그룹 이윤규그룹장 03-4-23:16:29

대외비(보존기간:영구)

사용자: 전사원

명세서 발명·고안의

1. 밥병 : 단안의 '당성 (발명의 내용을 간명하게 기재할 것) Li-이자전지의 양수 완료절로 사용되고 있는 LiMn2-xAlxON-yFy의 분만에 급속 alkoxide용액은 이용하 이 표면지리 합으로서 상수병 특성, 특히, 고온수명 특성 향상을 목적으로 함.

2.발명·크인의 상세한 설명

(관련기술 분야에서 동상의 기술을 기진 자가 용이하게 실시할 수 있을 성도로 빌병・기반의 목제 구성 작용 및 효과는 심세하게 기재하다. 시면이 부족하면 함목별로 14용지에 주기 기재할 것)

LirO(차진지는 음국재료로(anode)로 Li-공속이나 탄소재료로 사용하고 있으며, 잉크(cathade)재료로는 chalcopposide 한학문을 사용하고 있다. Fi 금속을 사용한 경우 destrite의 형성으로 인한 전지 단락에 의해 폭발 위현성이 있어서 움꼭채료로는 (FB속 대신 탄소채료로 대체되어 가고 있으며, 양국 채료로는 (Coc), LiMo.O., TINIO, TINI, Co.O., TIMnO.등의 복합금속 신화율통이 연구되고 있다. TIMn.O., TIMnO.는의 Mn-계 선택 물질뿐 합성하기도 쉽고, 값이 비교적 싸며, 환경에 대한 오염도 적어 애력이 있는 물질이기는 하나, 용량이 작다는 단 심을 가지고 있으며, FiCaCs는 양호한 전기 전도도와 높은 전지 전압 그리고 유수한 전략 특성후 보이며, 현재 SCNY사님에서 상업화님에 시판되고 있는 대표적인 cathode전국물질이다. 가격이 비싸다는 단점을 내꾸하고 있 다. TiNiC)는 위에서 언급한 anthode 전국물질 중 가장 값이 싸여, 가장 높은 방전용량의 전지 특성을 나타내고 있으나 합성하기가 어려운 단점을 얻고 있다. 특히, LiMn₂O₄는 방전용량은 비교저 다른 진국본실에 비하여 적으 나 전치 system의 인성성, Mn의 환경진회성등으로 입하여 차세대 대형 전지에서 가장 유명한 양국 활문질 새로 로 부리되고 있다. 그러나 spipel Mir 계약 단청으로서는 고온에서 Min' join의 전해액에 대한 융출문제로 인취 축 명감소기 문제가 되고 있다.(본 특허에서는 Us patent No. <u>5759720</u>과 <u>5674645</u>에서 제시한 교환량, 실수명, 특히 Y 고은 수염특성이 양호한 Bellenre의 LixMn2-yAlyO4-xfz 분알을 이용하여 고운 수병 특성은 너북 항상시켜 주호 IV 등과 감은 내형진지에 사용할 목적으로 금속-alkoxide용액으로 표면처리를 실시하여 새로운 성질을 겪는 금속 alkoxide coated LixMn2-yAtyO4-3 원 분열을 합성하여 고온 수명 특성을 더욱 항상시켰다)

3.총레기술의 선명

(종래기호의 내용,문제점을 기재하뇌 도면을 참조하면서 설명함이 바람직하고 관련된 문헌,공부등이 있으면 반드시 표기될 것)

일반서으로 저국 물죄과 같은 복합남속산화물들의 합성은 전통적으로 원급신화불들을 조절하는 고상방법에 의 존해 왔다. Matsoshita(松下)의 경우는 2단계 면속소결공정은 이용하여 1단계(400-580℃)에서!# LiCN와 Ni산화물 과 (运신화불률 빈둥시켜 1차적으로 초기 산화물을 형성하였고, 2단계(6000-780˚℃)에서는 완집한 결정성물질은 함 성하는 공절을 위하였다. 또한 LiMn』가 전국물집의 경우도 LiOH와 MnO2동과 같은 금속산회물을 위에서 인급한 고상반응에 의하여 활성하는 방법을 취해왔다. 이처럼 기존의 복합금속신화를 저국은 제조하는 방법은 실당히 복잡하고 많은 섭비의 공정을 기치는 방법으로서 합성시 않은 단점을 내모하고 있다. 또한 기존의 복합규족산회 법 협성법은 합성은두가 비교적 높고, 반응물의 입자크기가 크기 때문에 입사의 형상(morphology)이나 표면 특 성(표면적, 기공크기)등의 물리적 성질을 조절하는 것이 상당히 어려우며, 또한 이러한 물리석 성질은 전시의 전 기회회서 특성에 지대한 영향을 마치는 중요한 인자이기 때문에 합성방법이 다변화를 쾌하여 조절할 쌀되기 있 나군 한 이외같은 방법으로는 표면 구소 및 형상의 면화등을 도모하기 힘들어 이러한 표면의 변화를 통한 선기 화학자 독성 심상에 대한 연구가 집심한 것으로 땀단된다.《또한 LiMn,O.를 사용하는 Li-이치선사의 경우의 독봉 한 문제성으로 자자되고 있는 것들은 상세간 사용시, 또는 고현상태에서의 작동시 Mn ion인 용출 문세로 의한 환광 및 주공의 강소 문제들 인급할 수 있는 데 이러한 문제만 해결된다!!! I iMn/24의 시용에 의한 내형 이사전 지의 문제는 성당히 준어를 수 있을 것이라고 생각된다. (전기지통화, IV의 저력원으로 사용가능성) 이러한 특성 을 할겠시기고사 Li의 당량은 1보니 크게하여 합성하거나 최근에는 Spinel 구조의 exygen의 일부를 1으로 치원하 어 고문수비 낚성을 항상시키는 등의 노력을 하고 있다.

3/5

소유권자 : 기슭기획템챙 김홍진호이시 운 영 자 : 지력재산그룹 이웃규그룹장

ALL

사용자: 전사원

대외비(보존기간:영구)

4.발명·고안의 상세한 구성 및 사용설명

(본발명의 도민을 식성 인당부족을 인용하면서 박명의 실세한 구성, 즉 실시예를 식년리 상째 기재하되. 디뵨 내양 즉 다른 실시에가 있으면 빠짐없이 기술할 것, 단 제소방법은 공진소순에 따라 필명할 것) (실시에 1)

실경진회성이 우수하고 비교적 가격이 저렴하여 추후 Li-이차전지 대청전지 분야의 양극 활물질로 사용 기능성이 유망한 LiMn,C. 선극물질의 방전용량(discharge capacity)항상과, 고骛조건(High (Cirale) 및 장수명의 특성을 향상, 닥히 고온 조건에서의 특성을 향상시킬 목적으로 다음과 같은 방법으로 17 이지전지용 진곡묶실을 방법으로 합성하였다. 비교예 1에서 언급하겠지만 비교예에는 Bellcore에서 구입 한 LivMn2-yAly(M-1/의 분발을 그대로 시용하여 동안한 방법으로 충방신 특성을 명기하여 본 실시예 와 비교하였다. [먼저, Bellegra로보터 구입한 LixMn2-yAlyO4-步2의 분양을 Al isopropoxida분말과 ethanol 蛙 1(X)℃성도의 온도에서 약 30분간 reflux시켜 제조한 5wt%농도의 Al isopropoxide 음맥을 제조하여 시용하여 수분의 왕이 control되는 dry room 내 또는 실험성 조건에서 분밀의 부피의 팅의 부피의 Al isopropoxide 용맥을 참가하여 Ti<u>vMn2 yAlyO4·37.2</u>의 분말의 표면을 모두 적신(welling) 후 건조시커 30 OCOM서 10시간 건조공기 분위기에서 열지리를 실시하여 표면 결정구소 및 형성을 변화시킨 분맑을 제 조하였다. 이렇게 열처리한 분양에 대하여 SEM으로 형상을 관찰하였고, XN)로 결성구조물 분석하였다. 이 용실을 이용 도전제로 Super P(4wt%)를 사용하고 binder로 KF-1300(4wt%)을 사용하였으며, NMP 용 배를 사용, tape casting하여 전국 극판으로 제조한 후 Li-금속은 대국으로 사용하여 coin type의 half 교배용 구설한 후 성은(25℃)과 고은(50℃)의 두가지 조건에서 충방전 평가를 실시하여 본 발명에서 합성 한 전국 활물실의 특성(용량, 수명)될 평가하였다. A.3V~3.0V사이에서 0.1C+0.1C, 0.2C+0.2C, 0.5C+0.5 C. IC··IC(I(X)회)의 조긴으로 전유성을 변화시키며 평가하였다. /

(실시에 2)

화경진화성이 우수하고 비교적 가격이 저렴하여 추우 나 이치전지 대형전지 분야의 암국 활달질로 사용 가능성이 유망한 LiMny(), 전국물질의 발전용량(discharge capacity)항상과, 고목소건(High (Frate) 및 장수명의 특성읍 향상, 특히 고온 조건에서의 특성을 향상시킬 목적으로 다음과 건은 방법으로 Li 이차전시용 전국문질을 방법으로 촬성하였다. 비교에 1에서 언급하겠지만 법교에에는 Belicore에서 구입 한 LixMn2-yAly()시-x v의 분일을 그대로 사용하여 동일한 방법으로 충빙전 특성을 평가하여 본 실시예 와 비교하였다. 먼저, Bellcore로부터 구입한 <u>LixMn2-yAlyO4-#z의</u> 분말은 Al isopropoxide분말과 ethanol 날 100%정도의 온도에서 약 30분간 reflux시켜 제조한 5wt%동도의 Al isopropoxide 용액을 제준하여 시용하여 수분의 양이 control되는 dry room 내 또는 실험실 조건에서 분앉의 부띠의 독일 부띠의 AI isopropoxide 용액을 웗가하여 TixMn2-yAlvO4-步z의 분말의 표면은 모두 적신(welting) 후 건조시켜 <u>90</u> 0℃에서 10시간 건조공기 분위기에서 열처리를 싫시하여 표면 결정구조 및 형성은 변화시킨 분명을 세 조성였다. 이렇게 열처리한 분말에 대하여 SHM으로 형산을 관찰하였고, VN)로 건성구조를 분석하였다. 이 벌질을 이용 도전체로 Super P(4wl%)를 사용하고 binder로 KF-13(X)(4wl%)을 사용하였으며, NMP 용 매통 사용, tape casting하여 전국 극판으로 제조한 후 [뉴금속을 대국으로 사용하여 coin type의 half cell븀 구성한 후 장은(25호)과 고온(50호)의 두가지 조건에서 충방전 평가를 실시하여 본 발명에서 합성 한 점국 활물질의 턱성(용량, 수병)을 평가하였다. 4.3V~3.0V사이에서 0.1C→0.1C, 0.2C→0.2C, 0.5C→0.5 C. IC↔1C(1(X)회)의 조건으로 전류량을 변화시키며 평가하였다

삼성전관(주)

소유권자 : 기술기획팀상 검흥진호이사 온 명 자 : 지적재산그 이문규그룹장

PAGE: 96

03- 4-23;16:29

AH

사용자: 전시원

대외비(보존기간:영구)

(미백애 1)

다음과 같은 방법으로 신기회학의 특성과 물리화학적 특성 변화를 축성하여 실시예와 비교하여 보였다. Bellcore의 LixAin2 yAlyO4 オノ로발을 사용하였으며 당M으로 협성될 결정하였고, XiO로 결정구조흡불러하였다. 이 물심을 이용 도선체로 Super P을 사용하고 binder로 N TSO(을 사용하였으며, NMP 용매를 사용, tape casting하여 전국 극판으로 제조한 후 나 금속을 대극으로 사용하여 coin cult type의 신지를 구성한 후 상은(25℃)과 고운(50℃)의 도기자 조건에서 실시예와 동일 조건으로 신기화학의 특성을 평가하였다.

5. 반영 • 고안의 요.과

(발명에 의하여 발생한 독유의 효과를 항목별로 구체적으로 기재하되, 실명시 또는 경험차가 있으면 본 발병에서 힘성한 분발과 Bellcore분입의 구조적인 차이점을 그런으로 LICHU면 도 [과 같이 건년이 나타낼 수 있으며, 이러한 경과는 방병자의 선행독하 결과를 citation하면 충분히 예측 기능할 것으로 판단된다. 즉 도 1에서 모든 바압 같이 Bellcore분일에서의 surface의 취외각에 이러한 Min - O 구조로 되어 있어 Min 이 전해백과 contact을 하여 고온에서의 전기화학적 증빙선 평기시 Min 의 전해액에 대한 용출현성으로 수명 특성이 나빠지는 것으로 생각되나 본 특허에서 합성한 Al - F 분일을 Bellcore의 LixMn2-yAlyO4-z/x 분일이 갖는 다성을 모두 만족시키면서 미세구소를 살펴보면, 분발 최외가을 의 10mm에서 100mm두께의 Al2O3 layer가 균칭하게 둘러싸고(신축원된 LiCoO2, LiNit-xCoxO2의 표면처리 특허 참조) 있어 Min 과 전해액과의 contact를 얻을 수 있어 전해액에 대한 Min의 용출 현상은 최대한 극복할 수 있어 고온에서 Min의 전해액에 대한 용출 현상으로 인한 수병 일회 특성을 구복할 수 있었다. 고온에서의 초기 충방전 독성은 의 반성도 떨어지는 특성을 나타내다 coin cell 50cycle 후의 수병 목성은 웨이상 (50cycle 수명 실험이 음다면 đạtạ를 다시 version-up하여 모내겠습)병상되는 것으로 보이 시크lkoxide등액에 의한 표면처리의 효과는 Min의 전해액에 대한 응출의 문제심을 선소화 시킬 수 있어 주를 EV는데 이용할 것으로 기대되는 대협전지에서 그 기대효과는 삼당히 급 것으로 기대된.

6.claims

- 1. LixMnQ2, LixMn1-yMyO2(M= Al, Co, Cr, Mg, Fe, La 중 적어도 하나 이상의 금속), #LixMn lixMn lixMnO2*zFt2(M= Al, Co, Cr, Mg, Fe, La 중 적어도 하나 이상의 금속), 『ixMn1*xyMyO2* "2Sx(M= Al, Co, Cr, Mg, Fc, La 중 적어도 하나 이상의 금속)등과 같은 3V급 Li-이자진시에 사용되는 Mnの經목학금속산항을 또는 chalcogenide화함불과 trixMn2O4, 『ixMn2-yMyO4(M=Al,Co,Cr,Fe,Mg, La중 적어도 하나 이상의 금속), #LixMn2-yMyO4*xHz(M=Al,Co,Cr,Fe,Mg,La증 적어도 하나 이상의 금속), #LixMn2-yMyO4-zSz*(M=Al,Co,Cr,Fe,Mg,La증 적어도 하나 이상의 금속), #LixMn2-yMyO4-zSz*(M=Al,Co,Cr,Fe,Mg,La증 적어도 하나 이상의 금속)등과 같은 *pind근조를 갖는 Mn의 복합금속산화협 또는 chalcogenide 회원물로서 소형 또는 내형 『V용』과이자전지용 양국 활물질로 사용되는 모발의 표면처리 한 새로운 Li-이치전지용 양국 활물질(基础) **조심대로*하였으면*함)
- 2. 표면처리 방법으로는 금속-alkoxide용핵률 이용한 방법
- 3. 금속-alkoxide용액으로는 Si-alkoxide, Mg-alkoxoide, Ți-alkoxide, Al-alkoxide용액을 사용, 그 중 가장 석합한 것은 Al-alkoxide용액
- 4. 금속-alkoxidc용액인 동도는 금속의 동도가 1wt%~50wt%
- 5. 표면지리 후 열처리 온도는 공기 또는 산소분위기에서 2000で、V 시간은 1시간~20시간
- 6. 표면처리된 금속산화물의 뚜께는 1nm~100nm
- 7. 표면처리된 급속산화물에서 급속의 양훈 O. %~10% V

삼성전관(주)

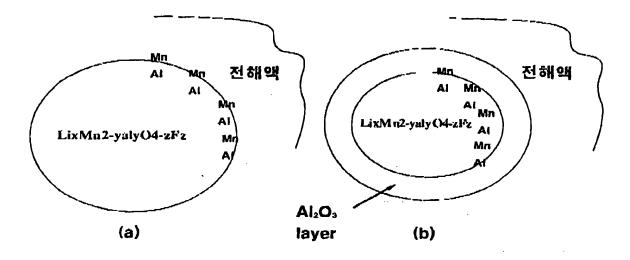
소유권자 : 기술기회팀장 김홍건호이사 운 영 자 : 지적재신그룹 이문규그론장

4/

4-23:16:29

사용자: 전시원

대외비(보존기간:영구)



제 1도 Bellcore 분말과 Al-표면처리한 분말의 미세구조에 대한 간단한 개념도 (a) Bellcore 분맙 (b) Al 표면처리 후 300˚C 열처리 분말

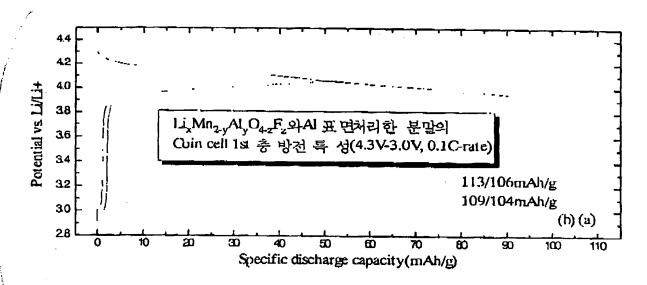


Fig. Fullorre LixVn2-yAlyO4-zf4 분별와 이 분별의 표면을 Al-alkroide 및 이 등 표면하다 후 390에서 알려리한 분별을 이용한 coincell la cycle 중 명인 복 상 전체 (a) Pullorre LixVn2-yAlyO4-zf2 (b)(a) 분별제Al-alkroide 및 연호표면 및 모양하는 수 380의원

제 2도 Belicore 분말과 Al-또면처리한 분말의 고운(50℃)에서의 coin cell 1st 충방전 특성(4.3V-3.0V, 0.1C-rat)

삼성전관(주)

소유권자 : 기술기획팀장 김용진호 |사 문 명 자 : 지적재산그룹 이문규고 |장

117

사용자: 전사원

대외비(보존기간:영구)

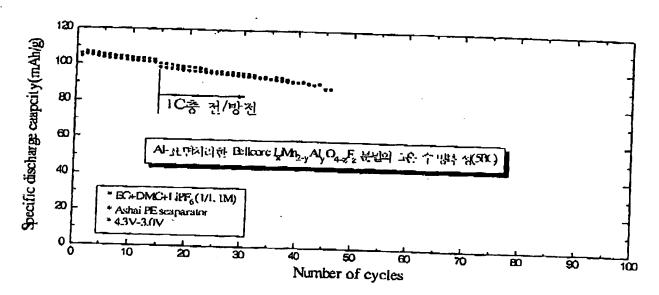


Fig. Bellcare Li_xMn_{2-y}Al_yO_{4-x}F₂ 분별하이 분명의 표면을 Al-alkardute Roll 이 교 시리한 후 390이사 인치리한 본만의 조만(30C)에서의 coincell 수 명 : 성 (a) Muc : No treatment (b) red : Al 표면처리 후 300C 처리 (■)

제 3도 Bellcore 분말과 Al-표면처리한 분말의 고온(50℃)에서의 coin cell 충방전 수명 특성(4.3V-3.0V)

INVENTION REPORT

Date: 1998-12-20

inventor' name	Position/Number	Certificate of	Address	
		residence	7.00.000	
Kweon Ho-Jin	Technology) Energy lab 9712564	640516-1047719	Cheonan Seongseong dong San 24	
Kim Geun Bae	Technology) Energy lab 9405949	610414-1093716	Cheonan Seongseong dong San 24	
Park Dong Gon	Professor	600302-1047517	Sookmyung Women's University Chemistry	
Noh Hyung Gon	Technology) Energy lab 9535673	660627-1000617	Cheonan Seongseong dong San 24	

Application of the inv ntion or Utility

1. Title of the invention or utility

The present invention improves long cycle life characteristics, especially high-temperature cycle life characteristics by surface-treating $LiMn_{2-x}Al_xO_{4-y}F_y$ with a solution of metal alkoxide, the $LiMn_{2-x}Al_xO_{4-y}F_y$ being used as a positive active material for a Lisecondary battery.

2. The detailed description of the invention or utility

A Li-secondary battery uses Li-metal or carbonaceous materials as a negative active material, and chalcogenide compounds as a positive active material. Recently, carbonaceous material is extensively used instead of the metallic lithium due to problems of high reactivity toward electrolyte and dendrite formation of the lithium metal. The positive active material includes composite metal oxides such as LiCoO₂, LIMnO₄, LiNiO₂, LiNi_{1-x}Co_xO₂, and LiMnO₂. Manganese-based materials such as LiMn₂O₄ or LiMnO₂ are the easiest to prepare, are less expensive than the other materials, and have environmentally friendly characteristics, but they have a low capacity. LiCoO2 is widely used as it has a good electrical conductivity and high battery voltage and manufactured by Sony, but is very expensive. inexpensive and has a high charge capacity, but is difficult to produce it. In particular, LiMn₂O₄ is the positive active material of choice for rechargeable lithium battery because of their stability of battery system, and environmentally friendly characteristics even though it has lower discharge capacity than other materials. However, the manganese-based compound has shortcoming in that Mn⁺ ion readily elutes to the electrolyte at high temperatures, thereby reducing cycle life. The present invention uses Ll_xMn_{2-y}Al_yO_{4-z}F_z having high capacity, long cycle life characteristics at high temperatures, which is disclosed in U.S. Patent No. 5,759,720 and 5,674,645 by Bell Communications Research, Inc (abbreviated: Bellcore) The present invention is to improve high-temperatures cycle life characteristics in order to use the compound in electric vehicle and produces a metal alkoxide coated LixMn2-vAlvO4-zFz having improved high-temperature cycle life characteristics by surface-treating LixMn2-yAlyO4-_zF_z with a solution of metal alkoxide.

3. Related arts

Generally, composite metal oxides such as active materials are synthesized by a solid process. Matsushita employs two-step continuous sintering process in which LiOH, Ni oxide and Co oxide are react at 400 to 580°C to prepare intermediate oxide (1st step), and the resulting material is heat-treated at 600 to 780°C (2nd step) to

3- 4-23;16:29 ;

11/ 18

prepare a crystalline material. LiMn₂O₄ is prepared using LiOH and MnO₂ by the above process. As described above, the conventional process has shortcomings such as the complication process and a need for various equipment and process. In addition, the reaction temperature is high, and the resulting material has a larger particle size so that it is difficult to control physical properties such as morphology of the particle surface characteristics (surface area, pore size etc.), which is an Important factor for determining battery performances. Thus, it is required to develop new procedure which is capable of controlling surface characteristics of the product. It is considered that LiMn₂O₄ can be useful for a power source of electric vehicle when the shortcomings such as elution of LiMn₂O₄ can be solved. Recently, in order to solve such shortcomings, active material with equivalent of more than 1 Li is prepared, or a part of oxygen is substituted with F in a spinel structure LiMn₂O₄.

03-4-23;16:29

12/ 18

Detailed description of the invention or utility

(Example 1)

In order to improve discharge characteristics and cycle life characteristics at high rate and high temperatures of LiMn₂O₄ which is candidates for power sources of electric vehicle because of their low cost and environmentally friendly characteristics, a positive active material for a rechargeable lithium battery was prepared by the following procedure. Comparative Example 1 uses Li_xMn_{2-y}Al_yO_{4-z}F_z powder available from Bellcore to measure charge and discharge characteristics. The measured results of Comparative Example 1 are compared with those of Example 1.

An Al-isopropoxide solution having a 5 wt% concentration was prepared by refluxing an Al-isopropoxide powder in ethanol at about 100℃ for 30 minutes. Li_xMn₂. _vAl_vO_{4-z}F_z powder available from Bellcore was mixed with the Al-isopropoxide solution at an Identical volume ratio in a moisture free dry room such that an overall surface of the powder became sufficiently wet by the solution, and be dried in the same room. Thereafter, the mixture was heat-treated at about 300 °C for about 10 hours under a dry air atmosphere to thereby prepare a metallic oxide-coated active material with modified surface structure and morphology. The morphology of the active material was identified by SEM, and the crystal structure was analyzed by XRD. The active material was mixed with Super P carbon for a conductive agent (4 wt%), KF-1300 polyvinylidene fluoride for a binder (4 wt%) and N-methylpyrrolidone for a solvent to prepare an active material slurry. The slurry is cast into a tape shape to prepare a positive electrode. The positive electrode is then assembled with a lithium metal as a counter electrode to thereby fabricate a coin-type half cell. The cell was charged and discharged at room temperature (25 $^{\circ}$ C) and high temperature (50 $^{\circ}$ C). The capacity and cycle life characteristics were measured between 4.3 V and 2.75 V by varying currents such as 0.1C \leftrightarrow 0.1 C, 0.2C \leftrightarrow 0.2 C, 0.5C \leftrightarrow 0.5 C, and 1C \leftrightarrow 1 C (total 100 cycles).

(Example 2)

In order to improve discharge characteristics and cycle life characteristics at high rate and high temperatures of $LiMn_2O_4$ which is candidates for power sources of electric vehicle because of their low cost and environmentally friendly characteristics, a positive active material for a rechargeable lithium battery was prepared by the following procedure. Comparative Example 1 uses $Li_xMn_{2-y}Al_yO_{4-z}F_z$ powder available from Bellcore to measure charge and discharge characteristics. The measured results of Comparative Example 1 are compared with those of Example 1.

An Al-isopropoxide solution having a 5 wt% concentration was prepared by refluxing an Al-isopropoxide powder in ethanol at about 100°C for 30 minutes. Li₂Mn₂

13- 4-23;16:29 ;

13/ 18

_vAl_vO_{4-z}F_z powd r available from Bellcore was mixed with the Al-Isopropoxid solution at an identical volume ratio in a moisture free dry room such that an overall surface of the powder became sufficiently wet by the solution, and b dried in the same room. Thereafter, the mixture was heat-treated at about 900℃ for about 10 hours under a dry air atmosphere to thereby prepare a metallic oxide-coated active material with modified surface structure and morphology. The morphology of the active material was identified by SEM, and the crystal structure was analyzed by XRD. The active material was mixed with Super P carbon for a conductive agent (4 wt%), KF-1300 polyvinylidene fluoride for a binder (4 wt%) and N-methylpyrrolidone for a solvent to prepare an active material slurry. The slurry is cast into a tape shape to prepare a positive electrode. The positive electrode is then assembled with a lithium metal as a counter electrode to thereby fabricate a coin-type half cell. The cell was charged and discharged at room temperature (25°C) and high temperature (50°C). The capacity and cycle life characteristics were measured between 4.3 V and 2.75 V by varying currents such as 0.1C \leftrightarrow 0.1 C, 0.2C \leftrightarrow 0.2 C, 0.5C \leftrightarrow 0.5 C, and 1C \leftrightarrow 1 C (total 100 cycles.

03-4-23:16:29

14/ 18

Comparative Example 1

The electrochemical and chemical properties were measured by the following method and the result was compared with that of Exampl. As a positive active material, Li_xMn_{2-y}Al_yO_{1-z}F_z was used. The morphology of the activ material was identified by SEM and the crystal structure was analyzed by XRD. The active material was mixed with Super P carbon for a conductive agent (4 wt%), KF-1300 polyvinylidene fluoride for a binder (4 wt%) and N-methylpyrrolldone for a solvent to prepare an active material slurry. The slurry is casted into a tape shape to prepare a positive electrode. The positive electrode is then assembled with a lithium metal as a counter electrode to thereby fabricate a coin-type half cell. The cell was charged and discharged at room temperature (25°C) and high temperature (50°C), and the capacity and cycle life characteristics were measured at the same condition as with Example.

5. Effect of the invention or utility

The structure of the active materials according to the present invention and Bellcore are shown in FIG. 1. The result is expected from this inventor's report. As

Mn - 0

shown in FIG. 1, the active material of Bellcore has a A1 - F structure on a surface so that Mn directly contacts with an electrolyte, thereby eluting Mn into the electrolyte at high temperature cycling which results in the deterioration of cycle life characteristics. On the other hand, the active material according to the present invention has good inherent characteristics of $\text{Li}_x \text{Mn}_{2-y} \text{Al}_y \text{O}_{4-z} \text{F}_z$ of Bellcore and an $\text{Al}_2 \text{O}_3$ layer with a thickness of about 10 nm to 100nm on a surface (see. the previously filed application regarding LiCoO_2 , $\text{LiNi}_{1-x} \text{Co}_x \text{O}_2$) which prevents the contact between Mn and the electrolyte, thereby inhibiting elution of Mn and preventing the deterioration of cycle life characteristics. The initial charge and discharge characteristic at high-temperature is found to be decreased about 1 % rather than Bellcore. However, the cycle life characteristic after 50 cycles is found to be increased by % or more (when the cycle life test after 50 cycles is completed, the data will be added). Thus, it is expected that the surface-treatment by Al-alkoxide solution can be prevented from the elution of Mn, and the active material of the present invention will be useful for power sources of electric vehicle.

6. Claims

New positive active material for a rechargeable lithium battery comprising:
 Mn-included composite metal oxide or a chalcogenide compound for 3V-grade
 such as LixMnO2, LixMn1-yMyO2 (M=at least one metal selected from the group
 consisting of AI, CO, Cr, Mg, Fe and La), LixMn1-yMyO2-zFz (M= at least one metal
 selected from the group consisting of AI, Co, Cr, Mg, Fe and La), LixMn1-yMyO2-zSz

15/ 18

(M= at least one metal selected from the group consisting of Al, Co, Cr, Mg, ${\sf F}$, or La), Li; or

Mn-included composite metal oxide or a chalcogenide compound with a spinel structure, such as LixMn2O4, LixMn2-yMyO4 (M= at least one metal selected from the group consisting of Al, Co, Cr, Fe, Mg and La), LixMn2-yMyO4-zFz (M = at least one metal selected from the group consisting of Al, Co, Cr, Mg, Fe, or La), LixMn2-yMyO4-zSz (M= at least one metal selected from the group consisting of Al, Co, Cr, Mg, Fe, or La),

(x, y and z have the same meanings with Bellcore),

wherein the metal oxide or compound is surface-treated and is useful in small industrials or huge industrials such as electric vehicle.

- 2. The surface-treatment is performed by using a metal-alkoxide solution.
- 3. The metal-alkoxide solution includes a Si-alkoxide solution, a Mg-alkoxide solution, a Ti-alkoxide solution, an Al-alkoxide solution, and preferably an Al-alkoxide solution.
 - 4. The metal-alkoxide solution has a concentration of 1wt% to 50wt%.
- 5. After the surface-treatment, a heat-treating is performed at 200 to 1000℃ for 1 to 20 hours under air or oxygen atmosphere.
- 6. The metal oxide has a thickness of 1nm to 100nm after the surface-treatment.
 - 7. The content of the metal is 0. % to 10% in the metal oxide.

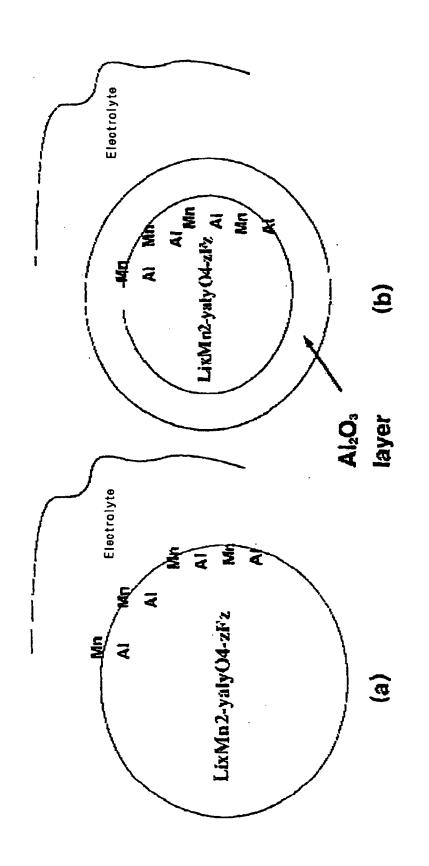


FIG. 1 is drawings showing the structure of positive active materials according to Bellcore and the present invention. (a) Active material according to Bellcore (b) Active material prepared by surface-freating with Al and heat-treating at 300 C

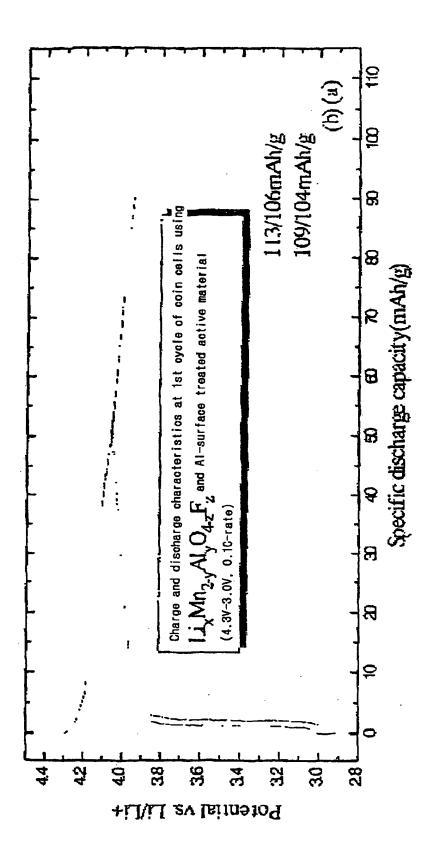


FIG. 2: Charge and discharge characteristics at 1st cycle of coin cells using active material according to Bellcore and Al-surface treated active material at high-temperature (50 $\mbox{\ensuremath{\mathcal{C}}}$) (4.3-3.0V, 0.1C-rate)

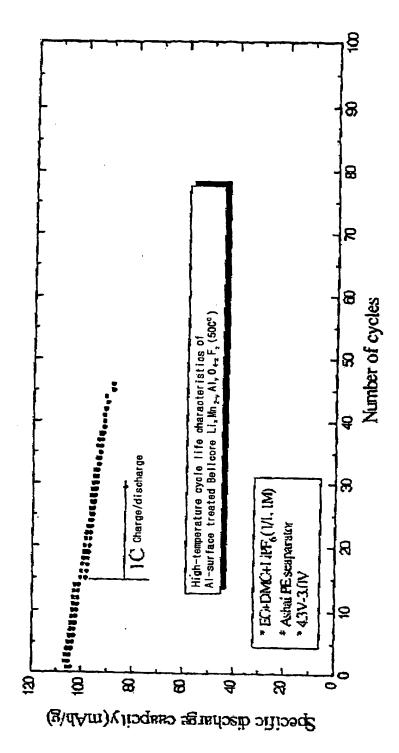


FIG. 3: High-temperature (50 \circ) cycle life characteristics of Bellcore and Al-surface treated active material



RECEIVED JUN 0 6 2003 TC 1700

.,00

Attorney's Docket No.: 003364P021

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application for:

Ho-Jin Kweon, et al.

Application No.: 09/429,262

Filed: October 29, 1999

For: POSITIVE ACTIVE MATERIAL FOR

RECHARGEABLE LITHIUM BATTERY AND METHOD OF

PREPARING SAME

Examiner: Dove, T.

Art Unit: 1745

37 C.F.R. § 1.131

DECLARATION OF DONG-GON PARK

- I, Dong-Gon Park, hereby declare as follows:
- 1. I am a citizen of Korea.
- 2. I am an inventor of invention referenced above and detailed in the Application.
- 3. I am a Professor for Sookmyung Women's University 53-12, Cheongpadong, 2-ga, Yongsan-Ku, Seoul, Korea, Sookmyung Women's University has an interest in the present application.
- 4. I hold a Ph.D.(1993) in Chemistry from the Cornell University and a B.S. (1982) in Chemistry from the Korea University. I am generally familiar with lithium secondary batteries.

1

- I am informed that Application Serial No. 09/429,262 was filed on October
 19999 in the United States, claiming priority from a previously filed Korean
 Application.
- 6. I have reviewed PCT Application No. WO 99/05734, which was published on February 4, 1999, by Takeuchi et al. The Examiner has cited WO 99/05734 against the claims of the above-identified application.
- 7. I have reviewed U.S. Patent No. 6,428,766, issued to Fujino et al., which was filed on October 25, 1999. The Examiner has cited Fujino against the claims of the above-identified application,
- 8. The invention disclosed and claimed in the above-identified patent application was conceived in Korea at least as early as December 20, 1998, as evidence by the attached Invention Report in Korean, a translation of which is also attached in English. In addition, the Application No. 99-7430 was filed in the Korean Industrial Property Office on March 6, 1999 (a certified copy of which was filed with the United States Patent and Trademark Office on October 29, 1999). This Invention Report was reduced to writing by Samsung at least as early as the date of the Invention Report, i.e., December 20, 1998. This Invention Report demonstrates a conception, and this Application demonstrates a constructive reduction to practice of the claimed invention of the instant application and were prepared under my direction and based on my own original work. In addition, I diligently worked with my co-workers and patent attorneys to file the Korean Patent Application No. 99-7430, after our Invention Report was complete. Therefore, the conception and diligence to the constructive reduction to practice of the invention disclosed and claimed in the above-identified patent application occurred to prior to the publication of Takeuchi et al., WO 99/05734, and prior to the filing date of Fujino et al., U.S. Patent No. 6,428,766.

I hereby declare that all statements made herein of my own knowledge are true and that all statements made on information and belief are believed to be true; and further that these statements were made with the knowledge that willful false statements and the like so made are punishable by fine or imprisonment, or both, under Section 1001 of Title 18 of the United States Code, and that such willful false statements may jeopardize the validity of the application or any patent issued thereon.

Respectfully submitted,

Dated: 05/16, 2003

Dong-Gon Park

Inventor

Sookmyung Women's University

Cheongpa-dong 2-ga

Yongsan-ku Seoul, Korea 사용자: 전사원

서 신 卫

대외비(보존기간:영구)

작성: 1998 年 12 月 20 日 1

	1. 인명의 명 1.	, , , , , , ,											
- [) ग्राम्याप्ति ।	i 이지신시청	양수 활분질 개박										
f	Fat 93]시: 샤 作에	開かの 特許(登)	(*)을 받은 權利를 (*)	會們的 海波引	나다.	:						
١	3. 발명시(현임/	한지/영문)	부서명/사번	주민등록변경	·i6	<u>ተ</u>	시행						
	山祖立列 /柳		기술)에너지덲	: 640516-107719	선가 성성동	하 24 번	17/1/1						
	정문: Kweon Ho-Ji		9712564		* ·		: 1						
	心 祖记明/金	极增	기술)에너지텎	610414-1093716	전인 성성동	선 24 년	12/201						
,	영문: Kim Geun Ba	e	9405949	:	۸)	1							
맖	(3) 华香亚/4	F 唯 地	사외	· 600302-1047517	- 숙명이지대* - 희역과	of "11.	Const						
링 시	에본: Park Dong (ion		!	·								
기 세 린	心 丘陽巴/ 欧	수. Þ 朴	기술)에너지립	- 660627-1000617	전인 성성동	· 사 24 번	Chy						
	영년: Noh Hymng (lon .	9535673		. A)		,						
	(5) /			•									
	영문:												
	30.					· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·							
	발명사 연락저 1	당사 열등 1	타사의 선맹기술	[관련 특허번호및	사내성, 참가시] 행동 기2	41						
	발명사 연락저 1	당사 5년 : 1 1. Li 이차원 2. LiMn2O4 년	타사의 선맹기술 지용 양국 활물질 '말의 표면처리에 (기출	【관련 특허번호및 의 표면처리 관련 + 의한 고운 수명 수 일후 건도	∤히 참조 싱 약심 ≒ 더 : 시호 5	위 <i>소</i> 4시							
	발명사 연락저 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1	당사 5년 : 1 1. Li 이차원 2. LiMn2O4 년	타사의 선맹기술 지용 양국 활물질 '말의 표면처리에 (기출	의 표먼처리 관련 * 의한 고운 수명 수	∤히 참조 싱 약심 ≒ 더 : 시호 5	위 <i>소</i> 4시							
· 1	발명자 연락처 12 4. 관련 기술 5. 심시 정 수	당사 또는 1 1. Li 이자전 2. LiMn2O4 년 1 1인 위 1 1안 함 1 1의 취1 사건은 1d	타사의 선맹기술 지용 양국 활문실 : 말의 표면처리에 (미출 국내축원후 검토	의 표면처리 관련 * 의한 고온 수명 수 민후 건도	나이 함수 나이 아이	한국 4시 버가, 그 슨	<u>, ñ ²ŋ</u>						
· 1	발명사 연락처 1 4 . 취 면 기술 5 . 십 시 정 건 6 . 해 외출 원 1 . 반명 투서장	당사 또는 1 1. Li 이자전 2. LiMn204 분 1 1인 위 1 1인 위 1의 취1 사건은 Td 특거인 것	하사의 선행기술 지용 양국 활문실 '발의 표면처리에 (기술 국내출원후 검토 ex 의 5% 및 0	의 표면처리 관련 수의한 기온 수당 수 있다. 기존 전하 등 위의 병	+ 問題子 以前 以前 · 以 · 以 · 以 · 以 · 以 · 以 · 以 · 以 · 以 · 以	한 내용임	orey						
11	1발명사 연락제 12 4. 취 된 기술 5. 십시 경 건 6. 해 외 줄 원 1. 반념 투서장	당시 또는 1 1. Li 이자전 2. LiMn2O4 분 1만위 1만함 1 1의 취1 서로요 Td 특거인 ス	하사의 선명기술 지용 양극 활문질 발의 표면처리에 (기출) 소대출위후 검토 ex 의 5% 및 0 22 당산성	의 표면처리 관련 4 의한 고운 수명 수 일후 건도 기진행[출위회망] 보 강성 2 23 성명 : 2 기,설명보위,용이십	+ 하 원수 상 약성 등 이 (Vier) - 기 : 이 보 , - 사이 우두 회 사 강시기(2) 인	한 내용임	orey						
	1 발명사 연락제 1 2 4 . 취 연 기술 5 . 십시 정 건 6 . 해 외출 원 1 4 . 반명 투서장 1 7 . 씨 리 시 왕 3 . 세 인 민 호	당시 또는 1 1. Li 이자전 2. LiMn2O4 분 1만위 1만함 1 1의 취1 서로요 Td 특거인 ス	하사의 선행기술 지용 양국 활문실 '발의 표면처리에 (기술 국내출원후 검토 ex 의 5% 및 0	의 표면처리 관련 수 의한 고운 수명 수 인후 건도 기건행(송위의명 1분 강성 12 독점 설명 : 2	+ 하 원수 상 약성 등 이 (Vier) - 기 : 이 보 , - 사이 우두 회 사 강시기(2) 인	한 내용임	orey						
11	1 발명사 연락제 1 2 4 . 취 편 기술 5 . 십시 경 건 6 . 해 외 줄 원 1 . 반명 부서장 1 7 . 세 리 시 왕 3 . 세 인 민 호 10 . 년 당 사 인 대 리 인	당사 또는 1 1. Li 이자전 2. LiMn204 분 1인 및 1인 및 1인 및 1의 전 1의 전 4 등 기 및 1 한화 1 한화 1 한화 1 한화 1 한화 1 한화 1 한화 1 한화 1 1 전 1 전	하사의 선명기술 지용 양극 활문질 발의 표면처리에 (기출) 소대출위후 검토 ex 의 5% 및 0 22 당산성	의 표면처리 관련 4 의한 고운 수명 수 일후 건도 기진행[출위회망] 보 강성 2 23 성명 : 2 기,설명보위,용이십	+ 하 원수 상 약성 등 이 (Vier) - 기 : 이 보 , - 사이 우두 회 사 강시기(2) 인	한 내용임	orey						
11 +;	1 발명사 연락처 1 8 4. 관련기술 5. 심시정구 6. 해외출원 1 . 발명 투서장 7. 사리시 양 3. 세인 변호 10. 달 당 사 12. 대 리 인	당사 또는 1 1. Li 이자전 2. LiMn204 분 1인점 1인함 1 1의 점 1의 점 시킨은 1d 독거인 것 1 [학원]	하사의 선명기술 지용 양국 활문질 발의 표면처리에 기출 기소내중위후 검토 오 양 당치 때 이 오 당산성 기교육 (기제등 H	의 표면처리 관련 4 의한 고운 수명 수 일후 건도 기진행[출위회망] 1월 강생 32 목정 설명 : 2 기,설명보위,용이실 의,설명보위,용이실 의,설명보위,용이실 11.육(시)인도	+ 하 원구 성 화심 등 이 (시한) - 시 : 이 우두 원 - 사 보기 (의) 인 인 - 1 1기타(한 내용임	w llow						

삼성전찬(주)

소유권자 : 기술은무장 정신의 신투 은 영 지 : 지적재산그룹 미문규그당?

TO: 87-97785025535254#

PAGE:03

12-18 10:53 FRI FROM:

사용자: 전사원

발명기술평가서

대외비(보존기간:영구)

V벡터수관투시에서 기재함.

:	부분에 대해서만 발명?	자가 CHECK한 후 제출짲.	_	발생무시	1, 81 14	<u>~</u>
<u> </u>		ju 기 이 부		. 11 0 1 1		÷
		전 세줌이유등 또는 단기간(6개월)내	1 시원	. •		
i	(1) 세 참 이 분	향후 3년내 적용 예상		I .		
t	(I) with the state	적용 계획 無		<u></u>		
Ŀ		신가 : 기본 발명(개념 박명 논학)			
	101 보 취 성	면 기술보다 개선된 밝명		•	• 1	
	(2) 14 씨 성	년순 개선발명, 착상 아이디어				
1		선행자료(특허, 논문, 도면 등) 3개이	삼 젊부		•	
A	(3) 선 랭 기 슐 (해외출원시꿜수)	서행시로(특허, 논문, 도면 등) 1개이	삼 천부			
Ē		선랭지료 첨부 無				
년 명		· 세점(물건), 제품+방법, 제점+방법	1+신치			
8 }{	' (4) 발명 중 류	- 방법, 방법+장치				
•	(4) 일 당 6 가 	일반 장치(설비)				_
	100171					
	¦◆의견:					
	· ·			사 젊 구	45 /	<u> </u>

※국내출원평가경과 C.D건은 국내축원만 진행하고 해외출원진행은 하지 않음.

	no -	의 출	원 핑	75	(국내평기	A.B건)
데외평가 등급			Α,	В,	c.	D(웨이주원인파)
헤의줄인 내상기	1	계각]			•	
원 31 사 함			,			

[참고: 해외평가등답은 출원국가 선정과 관련됨]

본 제안건은 상기 평기실과와 같이 줄원음 진행밤.

년 월 양

발명부서 삼성전판(주) (서명) / 특허부서

조유건 오 영

소유권자 : 기습기획팀장 김홍진호이사 운 영 자 : 지적재산그룹 이론규그룹장

(서녕)

au**z**)

12-18 10:53 FRI FROM:

03-4-23;16:29

대외비(보존기간:영구)

사용자: 전사원

발명·고안의 명세서

1. 밥병 : 단안의 '병상 (발병의 내용을 간영하게 기재할 것)

Li-이자전지의 양국 활분실로 사용되고 있는 LiMa2-xAlxON-yFy의 분발에 급속 alkoxide용액을 이용하 이 되면지리 합으로서 장수병 특성, 특히, 고온수병 특성 향상을 목적으로 한.

2.발명·51인의 상세한 설명

(관련기술 분야에서 통상의 기술을 기진 자가 용어하게 실시할 수 있음 성도로 빌병 나나면의 목제,구성 작용 및 효과를 심세하게 기재하다. 지면이 부족하면 함목별로 14용지에 주기 기재할 것)

LirOl차진지는 음국재료로(anode)로 11-글속이나 탄소재료를 사용하고 있으며, 잉국(cathode)재료로는 chalcoppositio 한학문을 사용하고 있다. Li 금속을 사용한 경우 dentrit은 형성으로 인한 전자 단락에 의해 폭발 위험성이 있어서 움꼭채죠로는 (HB속 대신 탄소재료로 대체되어 가고 있으며, 양국 재료로는 (ICoC), LiMn(C), tiNiQ, tiNi, Co.O, tiMnO.등의 복합금속 신화율통이 연구되고 있다. tiMn+O, tiMnO,등의 Mn-계 선택 물질을 합성하기도 쉽고, 값이 비교적 싸며, 환경에 대한 오염도 적어 애혁이 있는 물질이기는 하나, 용량이 작다는 단 심을 가지고 있으며, FiCaGy는 양호한 전기 전도도와 높은 전지 전압 그리고 우숙한 전략 특성후 보이며, 현재 SCNY사님에서 상업화되어 시판되고 있는 대표적인 cathode전극물질이다. 기획이 비싸다는 단점을 내꾸하고 있 다. [NiC)는 위에서 언급한 anthode 전략문장 중 가장 값이 싸여, 가장 높은 방전용방의 전지 특성을 나타내고 있으나 합성하기가 이려운 단점을 얻고 있다. 특히, LiMn₂O.는 방전용량은 비교저 다른 전국본실에 비하여 적으 나 전체 system의 인성성, Mn의 환경취회성등으로 입하여 차세대 대형 전지에서 가장 유명한 양국 활물질 새로 로 부각되고 있다. 그러나 spynel Mrr 게의 단점으로서는 고온에서 Mn, ion의 전해액에 대한 융출문제로 인취 수 명강소기 문제가 되고 있다.(본 특허에서는 Us patent No. <u>5759720</u>과 <u>5674645</u>에서 제시한 고곤강, 실수명, 특히 ' 고은 수염특성이 양호한 Bellenre의 LixMn2-yAlyO4-zFz 분알용 이용하여 고욘 수병 특성은 너북 황상시켜 주호 IV 통과 강은 내형진지에 사용할 목적으로 금속-alkoxide용액으로 표면처리를 실시하여 새로운 성질을 갖는 금속 alkoxide coated LixMn?-yAtyO4-러 와 분열을 합성하여 고온 수명 목성을 더욱 항상시켰다)

3.종레기술의 선명

(종래기호의 내용,문제성을 기재하뇌 도면을 참조하면서 설명함이 바람직하고 관련된 문헌,공부등이 있으면 반드시 표기될 것)

일반서으로 제국 물죄과 같은 복합남석산화물들의 항성은 전통적으로 원급신화불통을 조절하는 고상방법에 의 존해 왔다. Matsushita(松下)의 경우는 2단계 연속소결검정은 이용하여 1단계(400-580℃)에서는 LiCN와 Ni산화물 과 (运신화물을 반응시켜 [자적으로 초기 산화물을 형성하였고, 2단계(600-780˚년)메서는 완집한 결정성물짋은 함 성하는 공절을 위하였다. 또한 LiMn_er), 전국물집의 경우도 LiOH와 MnO₂휴과 같은 금속산회물을 위에서 인급한 고상반품에 의하여 항성하는 방법을 취해왔다. 이처럼 기존의 복합금속신화를 저국을 제조하는 방법은 상당히 복잡하고 많은 널비의 공정을 기치는 방법으로서 합성시 않은 단점을 내보하고 있다. 또한 기존의 복합금속산회 붑 합성법은 합성은도가 비교적 높고, 반응물의 입자크기가 크기 때문에 입사의 형상(morphology)이나 표면 톡 성(표면적, 기광크기)등의 물리적 성질을 조절하는 것이 상당히 어려우며, 또한 이러한 물리석 성질은 전시인 진 기회력서 특성에 지대한 영향을 미치는 중요한 인자이기 때문에 합성방법의 디번화를 폐하여 조절할 쌀되기 있 나 중한 이외간은 방법으로는 표면 구소 및 결상의 변화등을 도모하기 힘들어 이러한 표면의 변화를 통한 선기 화학자 특성 심상에 대한 연구가 집심한 것으로 땀단된다.《또한 LiMn.O.를 사용하는 Li-이치선사의 경우의 특별 한 문제성으로 지적되고 있는 것들은 상시간 사용시, 또는 고환상태에서의 작동시 Mn ion의 용출 문제로 인한 환광 및 주장의 김소 문제들 인급함 수 있는 데 이러한 문제만 해결된다면 LiMo(시의 사용에 의한 내형 이사선 지의 문제는 성당히 준어할 수 있을 것이라고 생각된다. (전기지통화, 1V의 전력원으로 사용가능성) 이러한 특성 을 할십시기고사 Li의 당량을 1보니 크게하여 합성하거나 최근에는 spinel 구조의 exygen의 일부를 L으로 치원하 여 고군수병 낚성을 합상시키는 등의 노력을 하고 있다.

3/5

소유권자 : 기슭기취임쌍 김홍진코이시 운 영 자 : 지력재신그룹 이윤규그룹장

4-23;16:29

ALI

사용자: 전시원

대외비(보존기간:명구)

4.박명·교안의 상세한 구성 및 사용설명

(본발명의 도민을 시성 인율보호를 인용하면서 발명의 실세한 구성, 즉 실시애를 식용비 쉬쎄 기재하다. 디론 내양 축 다른 실시에가 있으면 崎질없이 기술할 것, 단 제소방법은 공진소순에 따라 필명할 것) (실시에 1)

관경진회성이 유수하고 비교적 가격이 저렴하여 추추 Fi-이차전지 대청전지 분야의 양극 활물질렀 사용 기능성이 유망한 LiMn,C. 선극물질의 발전용량(discharge capacity)항상과, 고흡조건(High (Cirale) 및 집수명의 특성을 향성, 딕히 고단 조건에서의 특성을 향상시킬 목적으로 내용과 같은 방법으로 () 이치전지용 친구류질을 방법으로 합성하였다. 비교에 1에서 언급하겠지만 비교에에는 Bellcore에서 구입 한 LivMn2-yAly(M-1/의 분발을 그대로 사용하여 동안한 방법으로 충방신 특성을 평가하여 본 실시에 와 비교하였다. [먼저, Bell<u>core로보터 구입한 LixMn2-yAlyO4-步z의</u> 분양을 Al isopropoxide분말과 ethanol 該 100 C성도의 온도에서 약 30분긴 reflux시켜 제조한 5wt%농도의 Al isopropoxide 용액용 제소하여 사용하여 수분의 왕이 control되는 dry room 내 또는 실험성 조건에서 분밀의 부피와 병의 부피의 At isopropoxide 용맥을 취기하여 TixMn2 vAlvQ4·水2의 분말의 표면을 모두 적신(welling) 후 건조시커 30 OYC에서 10시간 건조공기 분위기에서 열치리를 실시하여 표면 결정구소 및 현상을 변화시킨 분맑을 제 조하였다. 이렇게 열처리한 분양에 대하여 SEM으로 형상을 관찰하였고, XND로 결심구조를 분석하였다. 이 용실을 이용 닷전제로 Super P(4wt%)를 사용하고 binder로 KF-1300(4wt%)을 사용하였으며, NMP 용 배를 사용, tape casting하여 전국 극판으로 제조한 후 Lin음속을 대국으로 사용하여 coin type의 half rail욹 구성한 후 성온(25℃)과 고온(50℃)의 두가지 조건에서 충방전 평가를 실시하여 본 발명에서 합성 한 전국 활물실의 특성(용량, 수명)을 평가하였다. A.3V~3.0V사이에서 0.1C+0.1C, 0.2C+0.2C, 0.5C+0.5 C. IC··IC(I(X)회)의 조건으로 전류량을 변화시키며 평가하였다. /

(실시예2)

환경진화성이 우수하고 비교적 가격이 저렴하여 추후 I는이치전지 대형전지 분야의 양국 활물질로 사용 가능성이 유망한 LiMna(), 전국물질의 밤전용람(discharge capacity)항상과, 고용소건(High Chrate) 및 장수명의 특성읍 항상, 특히 고운 조건에서의 특성을 향상시킬 목적으로 다음과 건은 방법으로 Li 이차전시용 전국물질을 방법으로 활성하였다. 비교에 1에서 언급하겠지만 배교에에는 Belicore에서 구입 한 LixMn2-yAly()4-オ / 의 분일을 그대로 사용하여 동일한 방법으로 충빙전 특성을 핑기하여 본 실시예 와 비교하였다. 먼저, Bellcore로부터 구입한 <u>LixMn2-yAlyO4-#z의</u> 분말을 Al isoptopoxide분밀과 ethanol 날 100℃정도의 온도에서 약 30분간 reflux시켜 제조한 5wt%동도의 Al isopropoxide 용맥을 제준하여 시용하여 수분의 양이 control되는 dry mom 내 또는 실험실 조건에서 분양의 부띠의 8일 부띠의 AI isopropoxide 용액을 청가하여 TixMn2-yAly()4-중z의 분말의 표면은 모두 적신(wolting) 후 건조시켜 <u>90</u> UM에서 10시간 건조공기 분위기에서 열처리를 실시하여 표면 결정구조 및 임성은 변화시킨 본밀을 제 조하였다. 이렇게 열처리한 분일에 대하여 SHM으로 형삼을 관찰하였고, XMD로 건성구조를 분석하였다. 이 불필요 이용 도전체로 Super P(4wt%)를 사용하고 binder로 KF-13(X)(4wt%)을 사용하였으며, NMP 용 매팅 사용, tape casting하여 전국 극판으로 제조한 후 나금속을 대국으로 사용하여 coin type의 half cell븀 구성한 후 상은(25˚C)과 고온(50˚C)의 두가지 조건에서 충빙전 평가를 실시하여 본 발명에서 환성 한 전국 활물질의 특성(용량, 수병)을 평가하였다. 4.3V~3.0V사이에서 0.1C→0.1C, 0.2C→0.2C, 0.5C→0.5 C. IC~1C(100회)의 조건으로 전류량을 변화시키며 평가하였다.

삼성전관(주)

소유권자 : 기습기획팀장 김홍진호이사 온 명 자 : 지적재산그 이문규그룹장

12-18 10:55 FRI FROM:

PAGE: 06

AH

사용자: 전시원

대외비(보존기간:영구)

(日頃頃1)

다음과 같은 방법으로 신기회학적 특성과 물건화학적 특성 변화를 측상하여 실시예약 비교하여 무였다. Bellcore의 LixAn2 yAlyO4 개기분발을 사용하였으며 당M으로 협상될 결祉하였고, X40로 결정구조합 불편하였다. 이 물값을 이용 도선새로 Super P을 사용하고 binder로 N 1300의 시용하였으며, NMP 용매를 사용, tape casting하여 전국 국판으로 제조한 章 Li-금속을 대극으로 사용하여 coin call type의 신지를 구성한 후 상은(25°C)과 고운(50°C)의 도가지 조건에서 실시예와 동일 조건으로 신기화학식 특성을 평가하였다.

5. 발명 · 차안의 쇼.과

(발명에 의하여 발생한 복유의 호과를 항목별로 구체적으로 기재하되, 실범시 또는 경험치기 있으면 본 발병에서 합성한 분발과 Bettcore분만의 구조적인 차이점을 그런으로 니다내면 도 [과 같이 건년이 나타낼 수 있으며, 이러한 격과는 발병자의 선행특히 결과를 citation하면 충분히 예속 기능할 것으로 판단된다. 축 도 [에서 모든 바입 같이 Bettcore분일에서의 surface의 취외각에 이러한 Min = O 구조로 되어 있어 Min 이 전해백과 contact을 하여 고온에서의 전기화학적 충발전 평기시 Min 의 인해백에 대한 용출현상으로 수명 측성이 나빠지는 것으로 생각되나 본 특허에서 합성한 Al = F 분일을 Bettcore의 LixMn2-yAlyOn-xix 분일이 갖는 다성을 모두 만족시키면서 이세구화를 살펴보면, 분발 최외가을 위 10mm에서 100mm두께의 Al2O3 layer가 균칭하게 둘러싸고(신축원된 LiCoO2, LiNit-xCoxO2의 표면처리 특허 환조) 있어 Min 과 전해액과의 contact를 약을 수 있어 전해액에 대한 Min의 용출 현상은 최대한 극복할 수 있어 고온에서 Min의 전해액에 대한 용출 현상으로 인한 수병 월화 특성을 고복할 수 있었다. 고온에서의 최기 출방전 특성은 의 14성도 떨어지는 특성을 나타내면 coin cell 50eyele 후의 수병 복성은 웨이상 (50eyele 후의 설명이 끊나면 đạtạ를 다시 version-up하여 무대겠습)의상되는 것으로 보이 Al-alkoxide등액에 의한 표면처리의 효과는 Min의 전해액에 대한 응출의 문제심을 시소화 시킬 수 있어 유통 EY는데 이용할 것으로 기대되는 대협전지에서 그 기대효과는 상당히 급 것으로 기대된.

6.claims

- 1. LixMnQ2, LixMn1-yMyO2(M= Al, Co, Cr, Mg, Fe, La 중 색이도 하나 이상의 금속), AlixMn 1 yMyO2-zFt(M= Al, Co, Cr, Mg, Fe, La 중 적어도 하나 이상의 금속), 『ixMn1 yMyO2-zFt(M= Al, Co, Cr, Mg, Fe, La 중 적어도 하나 이상의 금속)등과 같은 3V급 Li-이차전시에 사용되는 Mn의變복합금속산항을 또는 chalcogenide화함불과 trixMn2O4, 『ixMn2-yMyQ4(M=Al,Co,Cr,Fe,Mg, La중 작어도 하나 이상의 금속), 和ixMn2-yMyQ4-xtz(M=Al,Co,Cr,Fe,Mg,La증 적어도 하나 이상의 금속), 和ixMn2-yMyQ4-zSz(M=Al,Co,Cr,Fe,Mg,La⊝ 적어도 하나 이상의 금속), AixMn2-yMyQ4-zSz(M=Al,Co,Cr,Fe,Mg,La⊝ 적어도 하나 이상의 금속)등과 같은 **pingl-조를 갖는 Mn의 **복합금속,산화털*또는 chalcogenide 회원물로서 소형 또는 내형 『V용 Li-이차전지용 양극 활물질로 사용되는 모발의 표면처리한 새로운 Li-이치전지용 양극 활물질(表謝) **조성대로*하였으면**함)
- 2. 표면처리 방법으로는 금속-alkoxide용핵을 이용한 방법
- 3. 금속-alkoxide용맥으로는 Si-alkoxide, Mg-alkoxoide, Ți-alkoxide, Al-alkoxide용맥을 사용, 그 중 가장 책함한 것은 Al-alkoxide용맥
- 4. 금속-alkoxide용액인 동도는 금속인 동도가 1wt%~50wt%
- 5 표면지리 후 열처리 온도는 공기 또는 산소분위기에서 200℃~1000℃、 V 시간은 1시간~20시간
- 6. 표면처리된 금속산화물의 무메는 1nm~100nm
- 7. 뀨면처리된 급숙산화물에서 급축의 양은 0. %~10% 💛

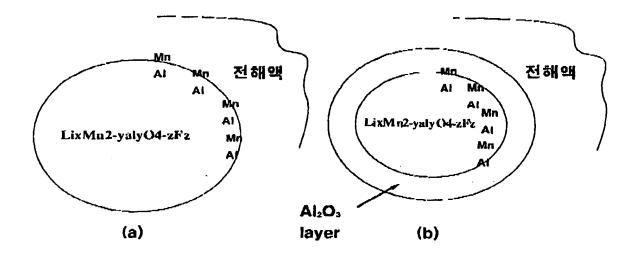
삼성전관(주)

소유권자: 기술기회팀장 김홍건호이사 운 명 자: 지적재산그 이렇규그룹장 4-23:16:29

ALL

사용자: 전사원

대외비(보존기간:영구)



제 1도 Bellcore 분말과 Al-표면처리한 분말의 미세구조에 대한 간단한 개념도 (a) Bellcore 분말 (b) Al 표면처리 후 300℃열처리 분말

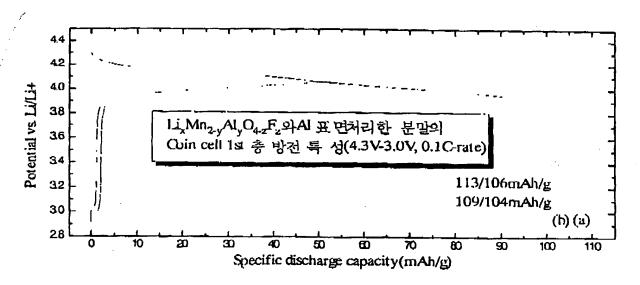


Fig. At lance LixMn2-y/hyO4·z유부발과 이 분발의 표면을 At-alkmode 및 이 이 를 표면하는 후 300에서 알려면한 분별은 이용한 coincell la cycle 등 명한 복 상 국과 (a) At lacre LixMn2-yAhO4·zh2
(b)(a) 문발에서-alkmode 문학 이 등표보통기한 후 380하다

제 2도 Belicore 분말과 Al-포면처리한 분말의 고운(50℃)에서의 coin c II 1st 충방전 특성(4.3V-3.0V, 0.1Ç-rat)

삼성전관(주)

소유권자 : 기술기획팀장 김용진호 1사 문 명 자 : 지적재산그룹 이문규고 1장

AH

사용자: 전사원

대외비(보존기간:영구)

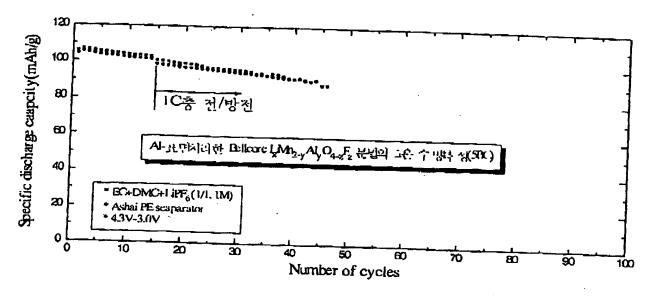


Fig. Bellcare Li_xMn_{2-y}Al_yO_{4-x}F₂ 분별하이 분명의 표면을 Al-alkurdus 등에 으로 시리한 후 390에 인치리한 분별의 표면(30C)에 의 cuin cell 수 명 : 심 (a) Mate: No treatment (b) red: Al 표면처리 후 30CC 처리

제 3도 Belicore 분맠과 Al-표면처리한 분말의 고온(50℃)에서의 coin cell 충방전 수명 특성(4.3V-3.0V)

9/ 18

INVENTION REPORT

Date: 1998-12-20

Contact: 0147-560-3778

 Title of the invention: positive active material for Li-secondary battery Title of the related project: development of Li-secondary battery 								
Inventor' name	Position/Number	Certificate of residence	Address					
Kweon Ho-Jin	Technology) Energy lab 9712564	640516-1047719	Cheonan Seongseong dong San 24					
Kim Geun Bae	Technology) Energy lab 9405949	610414-1093716	Cheonan Seongseong dong San 24					
Park Dong Gon	Professor	600302-1047517	Sookmyung Women's University Chemistry					
Noh Hyung Gon	Technology) Energy lab 9535673	660627-1000617	Cheonan Seongseong dong San 24					

Application of the inv ntion or Utility

1. Title of the invention or utility

The present invention improves long cycle life characteristics, especially high-temperature cycle life characteristics by surface-treating $LiMn_{2-x}Al_xO_{4-y}F_y$ with a solution of metal alkoxide, the $LiMn_{2-x}Al_xO_{4-y}F_y$ being used as a positive active material for a Lisecondary battery.

2. The detailed description of the invention or utility

A Li-secondary battery uses Li-metal or carbonaceous materials as a negative active material, and chalcogenide compounds as a positive active material. Recently, carbonaceous material is extensively used instead of the metallic lithium due to problems of high reactivity toward electrolyte and dendrite formation of the lithium metal. The positive active material includes composite metal oxides such as LiCoO2, LIMnO₄, LiNiO₂, LiNi_{1-x}Co_xO₂, and LiMnO₂. Manganese-based materials such as LiMn₂O₄ or LiMnO₂ are the easiest to prepare, are less expensive than the other materials, and have environmentally friendly characteristics, but they have a low capacity. LiCoO2 is widely used as it has a good electrical conductivity and high battery voltage and manufactured by Sony, but is very expensive. LiNiO₂ is inexpensive and has a high charge capacity, but is difficult to produce it. In particular, LiMn₂O₄ is the positive active material of choice for rechargeable lithium battery because of their stability of battery system, and environmentally friendly characteristics even though it has lower discharge capacity than other materials. However, the manganese-based compound has shortcoming in that Mn⁺ ion readily elutes to the electrolyte at high temperatures, thereby reducing cycle life. The present invention uses Ll_xMn_{2-y}Al_yO_{4-z}F_z having high capacity, long cycle life characteristics at high temperatures, which is disclosed in U.S. Patent No. 5,759,720 and 5,674,645 by Bell Communications Research, Inc (abbreviated: Bellcore) The present invention is to improve high-temperatures cycle life characteristics in order to use the compound in electric vehicle and produces a metal alkoxide coated Li_xMn_{2-v}Al_vO_{4-y}F, having improved high-temperature cycle life characteristics by surface-treating LixMn2-yAlyO4-_zF_z with a solution of metal alkoxide.

3. Related arts

Generally, composite metal oxides such as active materials are synthesized by a solid process. Matsushita employs two-step continuous sintering process in which LiOH, Ni oxide and Co oxide are react at 400 to $580\,^{\circ}$ C to prepare intermediate oxide (1st step), and the resulting material is heat-treated at 600 to $780\,^{\circ}$ C (2nd step) to

prepare a crystalline material. LiMn₂O₄ is prepared using LiOH and MnO₂ by the above process. As described above, the conventional process has shortcomings such as the complication process and a need for various equipment and process. In addition, the reaction temperature is high, and the resulting material has a larger particle size so that it is difficult to control physical properties such as morphology of the particle surface characteristics (surface area, pore size etc.), which is an important factor for determining battery performances. Thus, it is required to develop new procedure which is capable of controlling surface characteristics of the product. It is considered that LiMn₂O₄ can be useful for a power source of electric vehicle when the shortcomings such as elution of LiMn₂O₄ can be solved. Recently, in order to solve such shortcomings, active material with equivalent of more than 1 Li is prepared, or a part of oxygen is substituted with F in a spinel structure LiMn₂O₄.

03- 4-23:16:29

12/ 18

4. Detailed description of the invention or utility

(Example 1)

In order to improve discharge characteristics and cycle life characteristics at high rate and high temperatures of LiMn₂O₄ which is candidates for power sources of electric vehicle because of their low cost and environmentally friendly characteristics, a positive active material for a rechargeable lithium battery was prepared by the following procedure. Comparative Example 1 uses Li_xMn_{2-y}Al_yO₄₋₂F₂ powder available from Bellcore to measure charge and discharge characteristics. The measured results of Comparative Example 1 are compared with those of Example 1.

An Al-isopropoxide solution having a 5 wt% concentration was prepared by refluxing an Al-isopropoxide powder in ethanol at about 100 ℃ for 30 minutes. Li_xMn₂. _vAl_vO_{4-z}F_z powder available from Bellcore was mixed with the Al-isopropoxide solution at an identical volume ratio in a moisture free dry room such that an overall surface of the powder became sufficiently wet by the solution, and be dried in the same room. Thereafter, the mixture was heat-treated at about 300℃ for about 10 hours under a dry air atmosphere to thereby prepare a metallic oxide-coated active material with modified surface structure and morphology. The morphology of the active material was identified by SEM, and the crystal structure was analyzed by XRD. The active material was mixed with Super P carbon for a conductive agent (4 wt%), KF-1300 polyvinylidene fluoride for a binder (4 wt%) and N-methylpyrrolidone for a solvent to prepare an active material slurry. The slurry is cast into a tape shape to prepare a positive electrode. The positive electrode is then assembled with a lithium metal as a counter electrode to thereby fabricate a coin-type half cell. The cell was charged and discharged at room temperature (25°C) and high temperature (50°C). The capacity and cycle life characteristics were measured between 4.3 V and 2.75 V by varying currents such as 0.1C \leftrightarrow 0.1 C, 0.2C \leftrightarrow 0.2 C, 0.5C \leftrightarrow 0.5 C, and 1C \leftrightarrow 1 C (total 100 cycles).

(Example 2)

In order to improve discharge characteristics and cycle life characteristics at high rate and high temperatures of $LiMn_2O_4$ which is candidates for power sources of electric vehicle because of their low cost and environmentally friendly characteristics, a positive active material for a rechargeable lithium battery was prepared by the following procedure. Comparative Example 1 uses $Li_xMn_{2-y}Al_yO_{4-z}F_z$ powder available from Bellcore to measure charge and discharge characteristics. The measured results of Comparative Example 1 are compared with those of Example 1.

An Al-isopropoxide solution having a 5 wt% concentration was prepared by refluxing an Al-isopropoxide powder in ethanol at about 100 ℃ for 30 minutes. Li_xMn₂-

3- 4-23:16:29

13/ 18

yAl_yO_{4-z}F_z powder available from Bellcore was mixed with the Al-Isopropoxid solution at an identical volume ratio in a moisture free dry room such that an overall surface of the powder became sufficiently wet by the solution, and be dried in the same room. Thereafter, the mixture was heat-treated at about 900 ℃ for about 10 hours under a dry air atmosphere to thereby prepare a metallic oxide-coated active material with modified surface structure and morphology. The morphology of the active material was identified by SEM, and the crystal structure was analyzed by XRD. The active material was mixed with Super P carbon for a conductive agent (4 wt%), KF-1300 polyvinylidene fluoride for a binder (4 wt%) and N-methylpyrrolidone for a solvent to prepare an active material slurry. The slurry is cast into a tape shape to prepare a positive electrode. The positive electrode is then assembled with a lithium metal as a counter electrode to thereby fabricate a coin-type half cell. The cell was charged and discharged at room temperature (25 ℃) and high temperature (50 ℃). The capacity and cycle life characteristics were measured between 4.3 V and 2.75 V by varying currents such as 0.1C ↔ 0.1 C, 0.2C ↔ 0.2 C, 0.5C ↔ 0.5 C, and 1C ↔ 1 C (total 100 cycles.

03- 4-23;16:29

14/ 18

Comparative Example 1

The electrochemical and chemical properties were measured by the following method and the result was compared with that of Example. As a positive active material, Li_xMn_{2-y}Al_yO_{1-z}F_z was used. The morphology of the activ material was identified by SEM and the crystal structure was analyzed by XRD. The active material was mixed with Super P carbon for a conductive agent (4 wt%), KF-1300 polyvinylidene fluoride for a binder (4 wt%) and N-methylpyrrolldone for a solvent to prepare an active material slurry. The slurry is casted into a tape shape to prepare a positive electrode. The positive electrode is then assembled with a lithium metal as a counter electrode to thereby fabricate a coin-type half cell. The cell was charged and discharged at room temperature (25°C) and high temperature (50°C), and the capacity and cycle life characteristics were measured at the same condition as with Example.

5. Effect of the invention or utility

The structure of the active materials according to the present invention and Bellcore are shown in FIG. 1. The result is expected from this inventor's report. As

Mn - 0

shown in FIG. 1, the active material of Bellcore has a A1 - F structure on a surface so that Mn directly contacts with an electrolyte, thereby eluting Mn into the electrolyte at high temperature cycling which results in the deterioration of cycle life characteristics. On the other hand, the active material according to the present invention has good inherent characteristics of $Li_xMn_{2-y}Al_yO_{4-z}F_z$ of Bellcore and an Al_zO_3 layer with a thickness of about 10 nm to 100nm on a surface (see, the previously filed application regarding $LiCoO_2$, $LiNi_{1-x}Co_xO_2$) which prevents the contact between Mn and the electrolyte, thereby inhibiting elution of Mn and preventing the deterioration of cycle life characteristics. The initial charge and discharge characteristic at high-temperature is found to be decreased about 1 % rather than Bellcore. However, the cycle life characteristic after 50 cycles is found to be increased by % or more (when the cycle life test after 50 cycles is completed, the data will be added). Thus, it is expected that the surface-treatment by Al-alkoxide solution can be prevented from the elution of Mn, and the active material of the present invention will be useful for power sources of electric vehicle.

6. Claims

1. New positive active material for a rechargeable lithium battery comprising:

Mn-included composite metal oxide or a chalcogenide compound for 3V-grade such as LixMnO2, LixMn1-yMyO2 (M=at least one metal selected from the group consisting of Al, CO, Cr, Mg, Fe and La), LixMn1-yMyO2-zFz (M= at least one metal selected from the group consisting of Al, Co, Cr, Mg, Fe and La), LixMn1-yMyO2-zSz

(M= at least one metal selected from the group consisting of Al, Co, Cr, Mg, Fe, or La), Li; or

Mn-included composite metal oxide or a chalcogenide compound with a spin I structure, such as LixMn2O4, LixMn2-yMyO4 (M= at least on metal selected from the group consisting of AI, Co, Cr, Fe, Mg and La), LixMn2-yMyO4-zFz (M = at least one metal selected from the group consisting of AI, Co, Cr, Mg, Fe, or La), LixMn2-yMyO4-zSz (M= at least one metal selected from the group consisting of AI, Co, Cr, Mg, Fe, or La),

(x, y and z have the same meanings with Bellcore),

wherein the metal oxide or compound is surface-treated and is useful in small industrials or huge industrials such as electric vehicle.

- 2. The surface-treatment is performed by using a metal-alkoxide solution.
- 3. The metal-alkoxide solution includes a Si-alkoxide solution, a Mg-alkoxide solution, a Ti-alkoxide solution, an Al-alkoxide solution, and preferably an Al-alkoxide solution.
 - 4. The metal-alkoxide solution has a concentration of 1wt% to 50wt%.
- 5. After the surface-treatment, a heat-treating is performed at 200 to $1000\,^{\circ}$ for 1 to 20 hours under air or oxygen atmosphere.
- 6. The metal oxide has a thickness of 1nm to 100nm after the surface-treatment.
 - 7. The content of the metal is 0. % to 10% in the metal oxide.

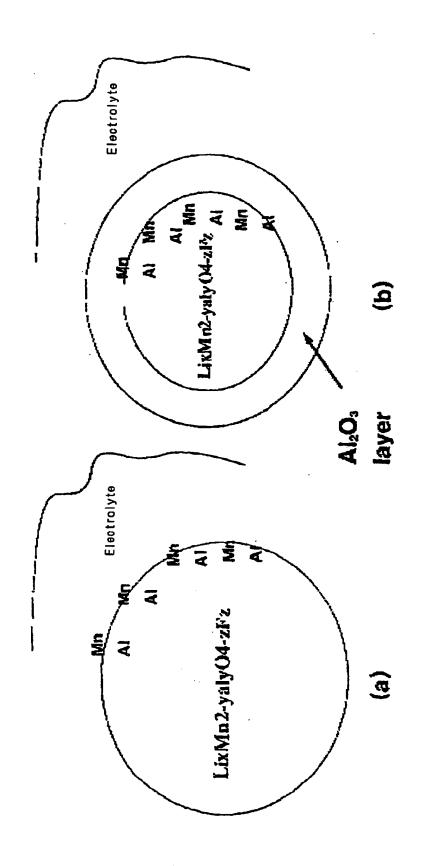


FIG. 1 is drawings showing the structure of positive active materials according to Bellcore and the present invention. (a) Active material according to Bellcore (b) Active material prepared by surface-freating with Al and heat-treating at 300 C

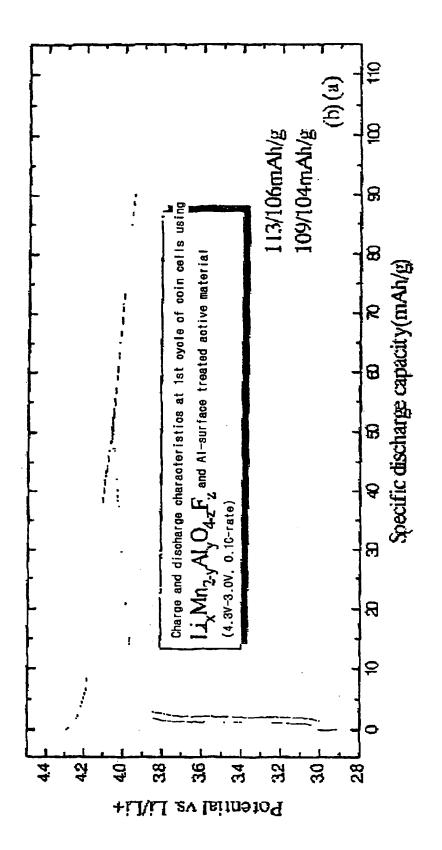


FIG 2. Charge and discharge characteristics at 1st cycle of coin cells using active material according to Belicore and Al-surface treated active material at high-temperature (50 C) (4.3-3.0V, 0.1C-rate)

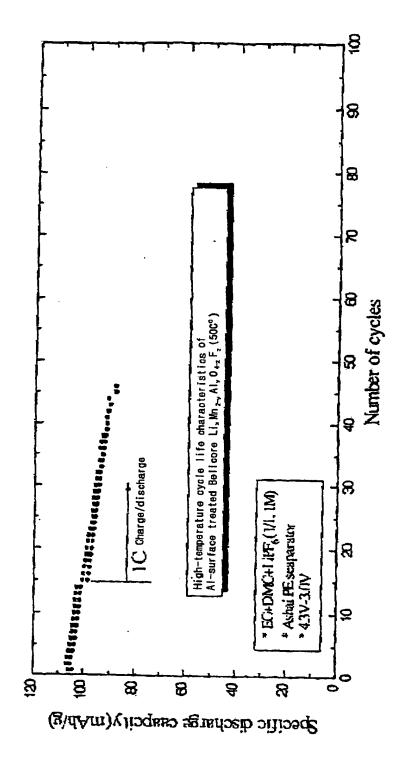


FIG. 3: High-temperature (50 \circ t) cycle life characteristics of Bellcore and Al-surface treated active material



RECEIVED JUN 0 6 2003 TC 1700

Attorney's Docket No.: 003364P021

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application for:

Examiner: Dove, T.

Ho-Jin Kweon, et al.

Art Unit: 1745

Application No.: 09/429,262

Filed: October 29, 1999

For: POSITIVE ACTIVE MATERIAL FOR

RECHARGEABLE LITHIUM BATTERY AND METHOD OF

PREPARING SAME

37 C.F.R. § 1.131

DECLARATION OF GEUN-BAE KIM

- I, Geun-Bae Kim, hereby declare as follows:
- 1. I am a citizen of Korea.
- 2. I am an inventor of invention referenced above and detailed in the Application.
- 3. I am an Engineer for Samsung Display Devices Co., Ltd., 575, Sin-Dong, Paldal-Ku, Suwon-Si, Kyungki-Do, Korea, Samsung Display Devices Co., Ltd., has an interest in the present application.
- 4. I hold a Ph.D.(1990) in Chemistry from the Seoul National University and a B.S. (1986) in Chemistry from the Seoul National University. I am generally familiar with lithium secondary batteries.

- 5. I am informed that Application Serial No. 09/429,262 was filed on October29, 19999 in the United States, claiming priority from a previously filed KoreanApplication.
- 6. I have reviewed PCT Application No. WO 99/05734, which was published on February 4, 1999, by Takeuchi et al. The Examiner has cited WO 99/05734 against the claims of the above-identified application.
- 7. I have reviewed U.S. Patent No. 6,428,766, issued to Fujino et al., which was filed on October 25, 1999. The Examiner has cited Fujino against the claims of the above-identified application,
- 8. The invention disclosed and claimed in the above-identified patent application was conceived in Korea at least as early as December 20, 1998, as evidence by the attached Invention Report in Korean, a translation of which is also attached in English. In addition, the Application No. 99-7430 was filed in the Korean Industrial Property Office on March 6, 1999 (a certified copy of which was filed with the United States Patent and Trademark Office on October 29, 1999). This Invention Report was reduced to writing by Samsung at least as early as the date of the Invention Report, i.e., December 20, 1998. This Invention Report demonstrates a conception, and this Application demonstrates a constructive reduction to practice of the claimed invention of the instant application and were prepared under my direction and based on my own original work. In addition, I diligently worked with my co-workers and patent attorneys to file the Korean Patent Application No. 99-7430, after our Invention Report was complete. Therefore, the conception and diligence to the constructive reduction to practice of the invention disclosed and claimed in the above-identified patent application occurred to prior to the publication of Takeuchi et al., WO 99/05734, and prior to the filing date of Fujino et al., U.S. Patent No. 6,428,766.

I hereby declare that all statements made herein of my own knowledge are true and that all statements made on information and belief are believed to be true; and further that these statements were made with the knowledge that willful false statements and the like so made are punishable by fine or imprisonment, or both, under Section 1001 of Title 18 of the United States Code, and that such willful false statements may jeopardize the validity of the application or any patent issued thereon.

Respectfully submitted,

Dated: 65/16, 2003

Geun-Bae Kim

Inventor

Cheonan Seongseong dong San 24 Chungcheongnam-do, Korea

서

고

신

03- 4-23:16:29

명 사용자: 전사원

대외비(보존기간:영구)

작성: 1998 年 12 月 20 日 1

※본 방명신고서 제출시 반드시 3부 제출策. 1. 법명의 명수 구나는이자선시랑 안득 확분질 l.i 이지신지성 양수 활분질 개발 2. 김선 마세빙 hā! 발명자는 本 作에 關하여 特許(登錄)을 받은 權利를 현리에 讓從합니다. ተነ 시병 주민농독민회 무세명/사번 3. 발병자(현실/한지/영문) 기술)에너지덳 선가 성성동 산 24번 山祖立列 /惟编订 : 640516-10X7/19 시 9712564 영문: Kween Horlin 권인 성성동 선 24번 기술)에너지텍 必 祖元明/金根塔 610414-1093716 9405949 영문: Kim Geun Bae 숙명이지테이교 사외 的 姓番亚/朴联邦 · 600302-1047517 អៅ្គ 회학자 引导: Park Dong Gon 사 기술)에너지립 전인 성성농 산 24번 的 丘陽型/ 殿宇坤 기 660627-1000617 세 9535673 영문: Noh Hynng Con (5) 양문: |발명사 연락저|23 0417 560 3778 당사 또는 타사의 선행기술 【관련 특허번호및 사료병, 잡고사항등 기재】 1. 1.) 이자전지용 양극 활문질의 표면처리 관련 부터 참조 2. LiMn204 문말의 표면처리에 의한 그은 수명 특성 밖성 특히 참조 [이술 뭐지 []출민후 건도 1 1일 취 5. 십 시 정 수 | 1만만 | 1년대출원후 검토 | 귀진행[출원회방국]: 이보 어커, 너 귀음 바다 6. 해외출원 1의 취1 Med Today 生就吸 이학 社会社 圣장讷이 우수한 내용의 Q.반병 부서장 통거인 것으로 당안없 성명 : | |演兒一丁]皇帝 (기재불비,설명보위,용이실시,공시기술) 7. 세 리 시 앙 | 9. 신고시작수인 8.세 인 빈 호 1998121801 11 11. 육(시)인도일 ţį 10.님 당 작 ö - []기타(□박종민 그이 열필 12.대 리 인 74 . 14.의 세 코 !: 13.SDD最春50% ᆀ 4 시 15. 2

삼성전판(주)

소유권자 : 기술본부장 정선휴 전무 윤 영 지 : 지적재신그룹 미문규그당?

12-18 10:53 FRI FROM:

사용자: 전사원

발명기술평가서

대외비(보존기간:영구)

V의러수관투시에서 기재함.

;	부분에 대해서만 발명자	가 CHECK한 후 제출짲.		발생무시	. 김희무사
		생 기 및 복 전 세품이유증 또는 단기간(6개월)내	식용	•	1
i	(j) 세 참 의 원	향후 3년내 적용 예상		i !	
I	(7) (4) (1)	적용 계획 無			
1		신규·기본 발명(개념 박명 또한)			
:	! (2) 부 취 성	선 기술보다 개선된 밝영		•	1
i	((년순 개선발명, 착상 아이디어			
1	<u></u>	선행자료(무허, 논문, 도면 등) 3개이(가 젊나		•
A	(3) 선 랭 기 술 (해외출원시꿜수)	선행시로(특허, 논문, 도면 톰) 1개이	삼 처부		
<u> </u>		선행자료 첨부 無			
12 14		· 세쯩(물건), 제품+방법, 제공+방법-	신치		
) }	 (4) 발영종류 '	방법, 방법+장치		•	
•	(4) 2 3 0	일반 장치(설비)			
	수의견:				
	1				
	1				
	:				
	: 목대출원평가결과[특히	하부서 : A, B, C, D, 출원不미	A1	사정구	右 / 纬

※ 라내출원평가견과 C.D건은 국내출원만 진행하고 해외출원진행은 하지 않음,

	No	의	登	윈	핑	7	(국내평기	l A.B건)
데외평가 등급				A	•	В,	C,	1)(헤외송원인박)
헤외줄윈 내상각	. 1	N	针					
귀 고 사 점								

[참고: 해외평가등급은 출원국가 선정과 환경됨]

본 제안건은 상기 평가실과와 같이 줄원을 진행함.

Q) 씱

발명부서 삼성전관(주)

특허부서 (서명)

(서녕)

소유권자 : 기습기획팀장 김홍진호이사 운 영 자 : 지적재십그늄 이윤규그동장

12-18 10:53 FRI FROM:

03-4-23;16:29

대외비(보존기간:영구)

사용자: 전사원

발명·고안의 명세서

1.밥병ㆍ 대안의 '병성 (발병의 내용을 간영하게 기재할 것)

Li-이자전지의 양수 관문절로 사용되고 있는 LiMn2-xAlxO4-yFy의 문맛에 급속 alkoxide용액은 이용하 이 되면지리 한으로서 상수병 특성, 특히, 고온수병 특성 향상을 목적으로 함.

2.반명·고인의 상세한 설명

(관련기술 분야에서 동상의 기술은 기진 자가 용이하게 실시할 수 있은 성도로 빌병・기안의 목저 구성 작용 및 효과는 심세하게 기재하다. 지면이 부족하면 항목별로 A4용지에 주기 기재할 것)

Lin 이차지지는 음국재료로(anode)로 11-공속이나 탄소재료를 사용하고 있으며, 잉크(cathade)재료로는 chalcopposition 한합물을 사용하고 있다. Li 금속을 사용한 경우 dentrite의 형성으로 인한 전지 단락에 의해 폭발 위현심이 있어서 몸꼭채료로는 (H교속 대신 탄소채료로 대체되어 가고 있으며, 영국 재료로는 (iCoO), (iMn+O+, tiNiO, tiNi, Co.O, tiMnO.등의 복합금속 신화율통이 연구되고 있다. tiMn+O, tiMnO,는의 Mn-계 선택 울철뿐 합성하기도 쉽고, 값이 비교적 싸며, 환경에 대한 오염도 적어 매력이 있는 물질이기는 하나, 용량이 작다는 단 심을 가지고 있으며, FiCoCy는 양호한 전기 전도도와 높은 전지 전압 그리고 우숙한 전략 특성을 보이며, 현재 SCNY사능에서 상업화되어 시판되고 있는 대표적인 cathode전국물질이다. 가격이 비싸다는 단점을 내모하고 있 다. TINIC)는 위에서 언급한 anthrope 전략물질 중 가장 값이 싸여, 가장 높은 방전용량의 전지 특성을 나타내고 있으나 합성하기가 어려운 단점은 인고 있다. 특히, LiMn₂O₄는 방전용량은 비교저 나른 진국분실에 비하여 적으 나 전치 system의 인성성, Mn의 환경진회성등으로 입하여 차세대 대형 전자에서 가장 유명한 양극 활품질 새로 로 부탁되고 있다. 그러나 spipel Mir 제의 단점으로서는 고온에서 Min' ion의 전해액에 대한 융출문제로 인취 수 명감소기 문제가 되고 있다.(본 특허에서는 Us patent No. <u>5759720</u>과 <u>5674645</u>에서 제시한 고환병, 실수명, 특히 Y 고은 수염력성이 양호한 Bellcom인 LixMn2-yAlyO4-xFz 분알을 이용하여 고은 수병 특성은 너북 항상시켜 주호 IV 통과 강은 내형진지에 사용할 목적으로 규속-alkoxide용액으로 표면처리를 실시하여 새도운 성질을 갖는 규족 alkoxide coated LixMn?-yAly(가-커의 분밀을 합성하여 고온 수명 목성을 더욱 항상시켰다)

3.중레기술의 설명

(종래기호역 내용,문제점을 기재하뇌 도면을 참조하면서 석명함이 비림죄하고 관련된 문헌,공부동이 있으면 반드시 표기될 것)

일반서으로 저국 물죄과 같은 복합급속산화물들의 합성은 전통적으로 원급신화불통을 조절하는 고상방법에 의 존해 왔다. Matsushita(松下)의 경우는 2단계 면속소결곱정은 이용하여 1단계(400-580℃)에서는 LiCN와 Ni산화물 과 (교신화물을 반응시켜 1차적으로 초기 산화물을 형성하였고, 2단계(600-780˚박)에서는 완진한 결정성물죄은 함 성하는 공절을 위하였다. 또한 LiMn»(), 전국움집의 경우도 LiOH와 MnO,독과 같은 금속산회물을 위에서 인급한 고상반응에 의하여 활성하는 방법을 취해왔다. 이처럼 기존의 복합금속신회를 저국을 제조하는 방법은 심당히 복잡하고 많은 널비와 공정을 기치는 방법으로서 합성시 않은 단점을 내보하고 있다. 또한 기존의 복합규속산회 법 합성법을 합성은두가 비교적 높고, 반응물의 입자크기가 크기 때문에 입사의 형상(morphology)에너 표면 특 성(표면적, 기용크기)등의 물리적 성질을 조절하는 것이 상당히 어려우며, 또한 이러한 물리서 성질은 전시의 전 기회회서 특성에 지대한 영향을 마치는 중요한 인자이기 때문에 합성방법이 다변화를 쾌하여 조절할 쌀되기 있 나군 한 이외래은 방법으로는 표면 구소 및 형상의 변화등을 도모하기 힘들어 이러한 표면의 변화를 통한 선기 화학자 특성 심상에 대한 연구가 필요한 것으로 판단된다.《또한 LiMn,O.를 사용하는 Li-이치선시의 경우의 특별 한 문제성으로 자전되고 있는 것들은 상시간 사용시, 또는 고현상태에서의 작동시 Mn ion의 용출 문제로 의한 성당 및 수강의 김소 문제들 인급한 수 있는 데 이러한 문제만 해결된다면 LiMny(기의 사용에 의한 내용 이자전 지의 문제는 성당히 준어할 수 있을 것이라고 생각된다. (전기지통화, IV의 저력원으로 사용가능성) 이러한 특성 을 할겠시기고사 Li의 당량을 1보니 크게하여 합성하거나 최근에는 Spinel 구조의 exygen의 일부를 L으로 처합하 여 고문수비 북성을 항상시키는 등의 노력을 하고 있다.

3/5

소유원자 : 기슭기획템쑁 김홍진호이사 운 영 자 : 지력재산그룹 이윤규그룹장

ALL

사용자: 전사원

대외비(보존기간:명구)

4.발명·고안의 상세한 구성 및 사용설명

(뵨발명의 도민을 식성 인용부족은 인용하면서 발명의 실세한 구성, 즉 실시에를 식용과 성째 기재하되. 다른 내안 즉 다른 실시에가 있으면 때죄없이 기술할 것, 단 제소방법은 공진소순에 따라 합병할 것) (실시예 1)

환경원회성이 우수하고 비교적 가격이 저렴하여 추후 Li-이차전지 대청전지 분야의 양곡 활물질로 지용 기능성이 유망한 LiMn,C. 선극물질의 방전율량(discharge capacity)항상과, 고율조건(High C rate) 및 장수명의 특성을 향상, 닥히 고온 조건에서의 특성을 향상시킬 목적으로 다음과 끝난 방법으로 Li 이치전지용 친곡류실을 방법으로 합성하였다. 비교에 1에서 언급하겠지만 비교에에는 Bellcore에서 구입 한 LivMn2-yAly()시-1/의 분발을 그대로 사용하여 동안한 방법으로 충방신 특성을 영기하여 본 실시예 와 비교하였다. [먼저, Bellcore로보터 구입한 LixMn2-vAlyO4-步2의 분말을 Al isopropoxide뤗말과 ethanol 鮭 100℃성도의 온드에서 약 30분간 reflux시켜 제조한 5wt%용도의 Al isopropoxide 용액즱 제소하여 사용하여 수분의 양이 control되는 dry room 내 또는 실험성 조건에서 분밀의 부피와 링워 부피의 Al isopropoxide 용액을 첨가하여 TiMn2 vAlvQ4·3/2의 분말의 표면을 모두 적신(welling) 후 건조시커 30 OCON서 10시간 건조공기 분위기에서 열지리를 실시하여 표면 결정구소 및 형성을 변화시킨 분<u>만을 제</u> 조하였다. 이렇게 열처리한 분양에 대하여 SEM으로 형상을 관찰하였고, XND로 결정구조물 분석하였다. 이 용실을 이용 닷전제로 Super P(4wt%)를 사용하고 binder로 KF-1300(4wt%)을 사용하였으며, NMP 용 배를 사용, tape costing하여 전국 극판으로 제조한 후 나 등속을 대극으로 사용하여 coin type의 half · - 대용 구성한 후 성은(25℃)과 고문(50℃)의 두가지 조건에서 충방전 평기를 실시하여 본 발명에서 합성 한 전국 활물실의 특성(용량, 수명)을 평가하였다. 🗚 3V~ 3.0V사이에서 0.1C -- 0.1C, 0.2C - 0.2C, 0.5C - 0.5 C, IC+-1C(I(X)회)의 조간으로 전유량을 변화시키며 평가하였다. /

(실시예 2)

화경친화성이 우수하고 비교적 가격이 처럼하여 주후 나 이치전지 대형전지 없아의 암국 활물질로 사용 가능성이 유망한 FiMnyCl, 전국물질의 밤전용량(discharge capacity)항상과, 고룡소건(Fligh (Frate) 및 <u>죄수명의 특성은 향상, 특히 고온 조건에서의 특성을 황상시킬 국적으로</u> 다음과 건은 방법으로 Li 이차전시용 전국문질을 방법으로 활성하였다. 비교에 1에서 언급하겠지만 비교에에는 Belicore에서 구입 한 LixMri2-yAlyO4-x 7의 분일을 그대로 사용하여 동일한 방법으로 충빙전 특성을 평가하여 본 실시예 와 비교하였다. 먼저, Bellcore로부터 구입한 LixMn2-yAlyO4-#z의 분말은 Al isopropoxide분말과 ethanol 날 100 7정도의 온도에서 약 30분건 reflux시켜 제조한 5wt%동도의 Al isopropoxide 용액을 제준하여 시용하여 수분의 양이 control되는 dry room 내 또는 실험실 조건에서 분잃의 부띠의 동일 부피의 AI isopropoxide 중액을 청가하여 TixMn2-yAlvO4-步z의 분말의 표면은 모두 적신(wolting) 후 건조시켜 <u>90</u> 아마에서 10시간 건조공기 분위기에서 열처리를 실시하여 표면 결정구조 및 임성은 변화시킨 분위을 세 조세였다. 이렇게 열처리한 분일에 대하여 SHM으로 형상을 관찰하였고, XII)로 검성구조를 분석하였다. 이 불필요 이용 도전체로 Super P(4wt%)를 사용하고 binder로 KF-13(X)(4wt%)을 사용하였으며, NMP 쑝 매팅 사용, tape casting하여 전국 국판으로 제조한 후 나금속을 대국으로 사용하여 coin type의 half cell뷰 구성한 후 상본(25˚C)과 고온(50˚C)의 두가지 조건에서 충방전 평가를 심시하여 본 발명에서 합성 한 점국 활물질의 특성(용량, 수병)을 평가하였다. 4.3V~3.0V사이에서 0.1C→0.1C, 0.2C→0.2C, 0.5C→0.5 C. IC+1C(1(X)회)의 조건으로 전류량을 변화시키며 평가하였다

삼성전관(주)

소유권자 : 기습기획팀장 김홍진호이사 온 명 자 : 지적재산그 이문규그란장

03- 4-23;16:29

411

사용자: 전시원

대외비(보존기간:영구)

(미백에 1)

다음과 권을 방법으로 신기회학의 특성과 물리화학적 특성 변화를 축성하여 실시에와 비교하여 보였다. Bellcore의 LixAn2 yAlyO4 77 분발을 사용하였으며 당M으로 협상될 결정하였고, Xd)로 결정구조합 불석하였다. 이 물집을 이용 도선체로 Super P을 사용하고 binder로 N (1300을 사용하였으며, NM) 용매를 사용, tape casting하여 전략 극판으로 제조한 후 Lin금속을 대략으로 사용하여 coin cell type의 신지를 구성한 후 상은(25℃)과 고운(50℃)의 도기자 조건에서 실시예와 동일 조건으로 신기화학자 특성을 평가하였다.

5. 발명· 11안의 5.과

(법업에 의하여 발생한 독유의 효과를 정목별로 구체적으로 기재하되, 실험시 또는 경험치기 있으면 본 발병에서 힘성한 분발과 Bellcore본만의 구조적인 차이점을 그림으로 LICHU면 도 1과 같이 간단히 나타낼 수 있으며, 이러한 결과는 법병자의 선행특히 결과를 citation하면 충분히 예속 기능할 것으로 판단된다. 즉 도 1에서 모든 바압 받이 Bellcore 분일에서의 surface의 취외각에 이러한 Min - O 구조로 되어 있어 Min 이 전해백과 contact을 하여 고온에서의 전기화학적 증명선 평기시 Min 의 전해액에 대한 용출현성으로 수명 특성이 나빠지는 것으로 생각되나 본 특허에서 합성한 Al - F 분일은 Bellcore의 LixMn2-yAlyO4-xx 분말이 갖는 특성을 모두 만족시키면서 미세구조를 살펴보면, 분발 최외가을 약 10nm에서 100nm두께의 A1203 layer가 균용하게 둘러싸고(신축원된 LiCo02, LiNi1-xCoxO2의 표면처리 특허 환조) 있어 Min 과 전해액과의 contact를 약을 수 있어 전해액에 대한 Min의 용출 현상은 최대한 극복할 수 있어 고온에서 Min의 전해액에 대한 용출 현상으로 인한 수병 결회 특성을 국복할 수 있었다. 고온에서의 추가 충방전 특성은 의 16성도 떨어지는 특성을 나타내다 coin cell 50cycle 후의 수병 목성은 및이상 (50cycle 수병 실험이 음나면 data를 다시 version-up하여 무대겠습)환성되는 것으로 보이 시크(koxide등액에 의한 표면처리의 효과는 Min의 전해액에 대한 응출의 문제심을 취소한 시킬 수 있어 주론 EV는데 이용할 것으로 기대되는 대협전지에서 그 기대효과는 상당히 글 것으로 기대됨,

6.claims

- 1. LixMnQ2, LixMn1-yMyQ2(M= AI, Co, Cr, Mg, Fe, La 중 석이도 하나 이상의 금속), ALixMn 13/MyQ2-2F2(M= AI, Co, Cr, Mg, Fe, La 중 적어도 하나 이상의 금속), 대統MnTayMyQ2-2F2(M= AI, Co, Cr, Mg, Fe, La 중 적어도 하나 이상의 금속)등과 같은 3V급 Li-(기차진지에 사용되는 Mn인經목합금속산화를 또는 chalcogenide화함물과 tixMn2Q4, LixMn2-yMyQ4(M=AI,Co,Cr,Fe,Mg, La중 작어도 하나 이상의 금속), AlixMn2-yMyQ4-2H2(M=AI,Co,Cr,Fe,Mg,La증 적어도 하나 이상의 금속), AlixMn2-yMyQ4-2S2*(M=AI,Co,Cr,Fe,Mg,La증 적어도 하나 이상의 금속), LixMn2-yMyQ4-2S2*(M=AI,Co,Cr,Fe,Mg,La증 적어도 하나 이상의 금속)등과 같은 3Dind구조를 갖는 Mn의 복합금속산화털 또는 chalcogenide 회환물로서 소형 또는 내형 EV용 Li-이차전지용 양극 활물질고 사용되는 모발의 표면처리 한 새로운 Li-이치전지용 양극 활물질(Xexy)(Xe-2B2(Icore)) 조심대로 하였으면 함)
- 2. 표면처리 방법으로는 금속-alkoxide용액을 이용한 방법
- 3. 금속-alkoxide용맥으로는 Si-alkoxide, Mg-alkoxoide, Ți-alkoxide, Al-alkoxide용맥을 시용, 및 중 가장 책임한 것은 Al-alkoxide용맥
- 4. 금속-alkoxide용액의 동도는 금속의 동도가 1wt%~50wt%
- 5 표면지리 후 열처리 온도는 공기 또는 산소분위기에서 200で~1000で、 V 시간은 1시간~20시간
- 6. 표면처리된 금속산화물의 두께는 1nm~100nm
- 7. 뀨면처리된 급속신화물에서 급속의 양은 0. %∼10% \

삼성전관(주)

4/-

소유권자 : 기술기회팀장 김홍전호이사 운 명 자 : 지적재산그룹 이문규그룹장

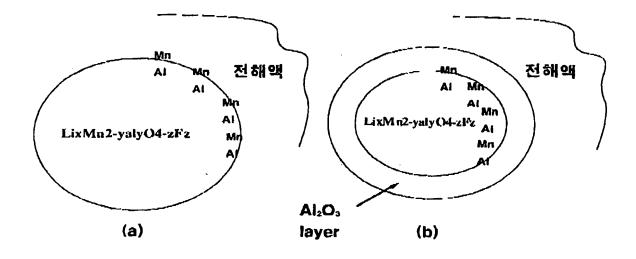
PAGE: 07

12-18 10:55 FRI FROM:

AH

사용자: 전사원

대외비(보존기간:영구)



제 1도 Bellcore 분말과 Al-표면처리한 분말의 미세구조에 대한 간단한 개념도 (a) Bellcore 분말 (b) Al 표면처리 후 300℃열처리 분말

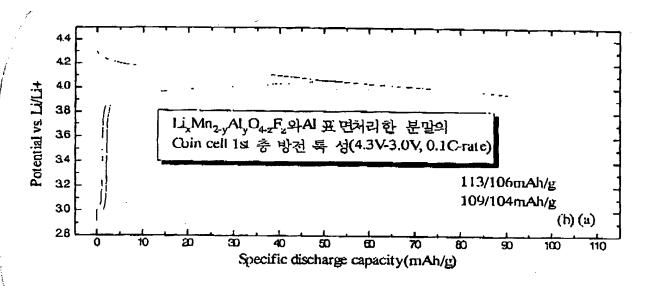


Fig. Fullcare LixMr2-yAlyO4-zF4 분별과 이 분별의 표면을 Al-alkmate 및 이 다 표면하는 지역 이 경우 Chin cell la cycle 중 명인 복 성 경과 (a) Fullcare LixMr2-yAlyO4-zF2 (b)(a) 산발제Al-alkmate 및 이 등표보통한 후 380최근

제 2도 Belicore 분말과 Al-포면처리한 분말의 고운(50℃)에서의 coin cell 1st 충방전 특성(4.3V-3.0V, 0.1C-r t)

삼성전관(주)

소유권자 : 기순기획임장 김홍진호 1사 운 명 자 : 지적재산그룹 이문규고 1장

PAGE: 08

MIL

사용자: 전사원

대외비(보존기간:영구)

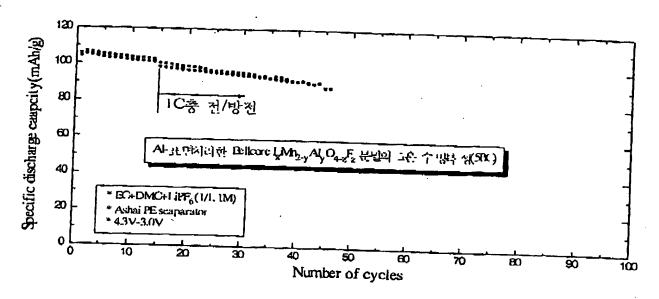


Fig. Bellcare Li_xMn_{2-y}Al_yO_{4-x}F₂ 분별하이 분별의 표면을 Al-alkurdub 용해 이 교 시리한 후 390이지 인취원한 분별의 조૯(30Q이자의 cuincell 수명; 성 (a) Mate: Noticeatrient (b) red: Al 표면처리 후 300C처리 (■)

제 3도 Bellcore 분말과 Al-표면처리한 분말의 고온(50℃)에서의 coin cell 충방전 수명 특성(4.3V-3.0V)

9/18

INVENTION REPORT

Date: 1998-12-20

	1		<u> </u>
Inventor' name	Position/Number	Certificate of residence	Address
Kweon Ho-Jin	Technology) Energy lab 9712564	640516-1047719	Cheonan Seongseong dong San 24
Kim Geun Bae	Technology) Energy lab 9405949	610414-1093716	Cheonan Seongseong dong San 24
Park Dong Gon	Professor	600302-1047517	Sookmyung Women's University Chemistry
Noh Hyung Gon	Technology) Energy lab 9535673	660627-1000617	Cheonan Seongseong dong San 24

Application of the invention or Utility

1. Title of the invention or utility

The present invention improves long cycle life characteristics, especially high-temperature cycle life characteristics by surface-treating LiMn_{2-x}Al_xO_{4-y}F_y with a solution of metal alkoxide, the LiMn_{2-x}Al_xO_{4-y}F_y being used as a positive active material for a Lisecondary battery.

2. The detailed description of the invention or utility

A Li-secondary battery uses Li-metal or carbonaceous materials as a negative active material, and chalcogenide compounds as a positive active material. Recently, carbonaceous material is extensively used instead of the metallic lithium due to problems of high reactivity toward electrolyte and dendrite formation of the lithium metal. The positive active material includes composite metal oxides such as LiCoO₂, LiMnO₄, LiNiO₂, LiNi_{1-x}Co_xO₂, and LiMnO₂. Manganese-based materials such as LiMn₂O₄ or LiMnO₂ are the easiest to prepare, are less expensive than the other materials, and have environmentally friendly characteristics, but they have a low capacity. LiCoO2 is widely used as it has a good electrical conductivity and high battery voltage and manufactured by Sony, but is very expensive. inexpensive and has a high charge capacity, but is difficult to produce it. In particular, LiMn₂O₄ is the positive active material of choice for rechargeable lithium battery because of their stability of battery system, and environmentally friendly characteristics even though it has lower discharge capacity than other materials. However, the manganese-based compound has shortcoming in that Mn⁺ ion readily elutes to the electrolyte at high temperatures, thereby reducing cycle life. The present invention uses Ll_xMn_{2-y}Al_yO_{4-z}F_z having high capacity, long cycle life characteristics at high temperatures, which is disclosed in U.S. Patent No. 5,759,720 and 5,674,645 by Bell Communications Research, Inc (abbreviated: Bellcore) The present invention is to improve high-temperatures cycle life characteristics in order to use the compound in electric vehicle and produces a metal alkoxide coated LixMn2-vAlvO4-zF2 having improved high-temperature cycle life characteristics by surface-treating LixMn2-yAlyO4-_zF_z with a solution of metal alkoxide.

3. Related arts

Generally, composite metal oxides such as active materials are synthesized by a solid process. Matsushita employs two-step continuous sintering process in which LiOH, Ni oxide and Co oxide are react at 400 to 580°C to prepare intermediate oxide (1st step), and the resulting material is heat-treated at 600 to 780°C (2nd step) to

3- 4-23;16:29

11/ 18

prepare a crystalline material. LiMn₂O₄ is prepared using LiOH and MnO₂ by the above process. As described above, the conventional process has shortcomings such as the complication process and a need for various equipment and process. In addition, the reaction temperature is high, and the resulting material has a larger particle size so that it is difficult to control physical properties such as morphology of the particle surface characteristics (surface area, pore size etc.), which is an Important factor for determining battery performances. Thus, it is required to develop new procedure which is capable of controlling surface characteristics of the product. It is considered that LiMn₂O₄ can be useful for a power source of electric vehicle when the shortcomings such as elution of LiMn₂O₄ can be solved. Recently, in order to solve such shortcomings, active material with equivalent of more than 1 Li is prepared, or a part of oxygen is substituted with F in a spinel structure LiMn₂O₄.

03-4-23;16:29

12/ 18

Detailed description of the invention or utility (Example 1)

In order to improve discharge characteristics and cycle life characteristics at high rate and high temperatures of LiMn₂O₄ which is candidates for power sources of electric vehicle because of their low cost and environmentally friendly characteristics, a positive active material for a rechargeable lithium battery was prepared by the following procedure. Comparative Example 1 uses Li_xMn_{2-y}Al_yO₄₋₂F₂ powder available from Bellcore to measure charge and discharge characteristics. The measured results of Comparative Example 1 are compared with those of Example 1.

An Al-isopropoxide solution having a 5 wt% concentration was prepared by refluxing an Al-isopropoxide powder in ethanol at about 100℃ for 30 minutes. Li_xMn₂. "Al,O4...F. powder available from Bellcore was mixed with the Al-isopropoxide solution at an identical volume ratio in a moisture free dry room such that an overall surface of the powder became sufficiently wet by the solution, and be dried in the same room. Thereafter, the mixture was heat-treated at about 300 °C for about 10 hours under a dry air atmosphere to thereby prepare a metallic oxide-coated active material with modified surface structure and morphology. The morphology of the active material was identified by SEM, and the crystal structure was analyzed by XRD. The active material was mixed with Super P carbon for a conductive agent (4 wt%), KF-1300 polyvinylidene fluoride for a binder (4 wt%) and N-methylpyrrolidone for a solvent to prepare an active material slurry. The slurry is cast into a tape shape to prepare a positive electrode. The positive electrode is then assembled with a lithium metal as a counter electrode to thereby fabricate a coin-type half cell. The cell was charged and discharged at room temperature (25 $^{\circ}$ C) and high temperature (50 $^{\circ}$ C). The capacity and cycle life characteristics were measured between 4.3 V and 2.75 V by varying currents such as 0.1C \leftrightarrow 0.1 C, 0.2C \leftrightarrow 0.2 C, 0.5C \leftrightarrow 0.5 C, and 1C \leftrightarrow 1 C (total 100 cycles).

(Example 2)

In order to improve discharge characteristics and cycle life characteristics at high rate and high temperatures of LiMn₂O₄ which is candidates for power sources of electric vehicle because of their low cost and environmentally friendly characteristics, a positive active material for a rechargeable lithium battery was prepared by the following procedure. Comparative Example 1 uses Li_xMn_{2-y}Al_yO_{4-z}F₂ powder available from Bellcore to measure charge and discharge characteristics. The measured results of Comparative Example 1 are compared with those of Example 1.

An Al-isopropoxide solution having a 5 wt% concentration was prepared by refluxing an Al-isopropoxide powder in ethanol at about 100 °C for 30 minutes. Li_xMn₂.

3- 4-23;16:29

13/ 18

_vAl_vO_{4-z}F_z powder available from Bellcore was mixed with the Al-Isopropoxide solution at an identical volume ratio in a moisture free dry room such that an overall surface of the powder became sufficiently wet by the solution, and be dried in the same room. Thereafter, the mixture was heat-treated at about 900°C for about 10 hours under a dry air atmosphere to thereby prepare a metallic oxide-coated active material with modified surface structure and morphology. The morphology of the active material was identified by SEM, and the crystal structure was analyzed by XRD. The active material was mixed with Super P carbon for a conductive agent (4 wt%), KF-1300 polyvinylidene fluoride for a binder (4 wt%) and N-methylpyrrolidone for a solvent to prepare an active material slurry. The slurry is cast into a tape shape to prepare a positive electrode. The positive electrode is then assembled with a lithium metal as a counter electrode to thereby fabricate a coin-type half cell. The cell was charged and discharged at room temperature (25°C) and high temperature (50°C). The capacity and cycle life characteristics were measured between 4.3 V and 2.75 V by varying currents such as 0.1C \leftrightarrow 0.1 C, 0.2C \leftrightarrow 0.2 C, 0.5C \leftrightarrow 0.5 C, and 1C \leftrightarrow 1 C (total 100

3- 4-23;16:29

14/ 18

Comparative Example 1

The electrochemical and chemical properties were measured by the following method and the result was compared with that of Example. As a positive active material, Li_xMn_{2-y}Al_yO_{1-z}F_z was used. The morphology of the activ mat rial was identified by SEM and the crystal structure was analyzed by XRD. The active material was mixed with Super P carbon for a conductive agent (4 wt%), KF-1300 polyvinylidene fluoride for a binder (4 wt%) and N-methylpyrrolldone for a solvent to prepare an active material slurry. The slurry is casted into a tape shape to prepare a positive electrode. The positive electrode is then assembled with a lithium metal as a counter electrode to thereby fabricate a coin-type half cell. The cell was charged and discharged at room temperature (25 °C) and high temperature (50 °C), and the capacity and cycle life characteristics were measured at the same condition as with Example.

5. Effect of the invention or utility

The structure of the active materials according to the present invention and Bellcore are shown in FIG. 1. The result is expected from this inventor's report. As

Mn - 0

shown in FIG. 1, the active material of Bellcore has a $^{A1-F}$ structure on a surface so that Mn directly contacts with an electrolyte, thereby eluting Mn into the electrolyte at high temperature cycling which results in the deterioration of cycle life characteristics. On the other hand, the active material according to the present invention has good inherent characteristics of $\text{Li}_x \text{Mn}_{2-y} \text{Al}_y \text{O}_{4-z} \text{F}_z$ of Bellcore and an $\text{Al}_z \text{O}_3$ layer with a thickness of about 10 nm to 100nm on a surface (see. the previously filed application regarding LiCoO_2 , $\text{LiNi}_{1-x} \text{Co}_x \text{O}_2$) which prevents the contact between Mn and the electrolyte, thereby inhibiting elution of Mn and preventing the deterioration of cycle life characteristics. The initial charge and discharge characteristic at high-temperature is found to be decreased about 1 % rather than Bellcore. However, the cycle life characteristic after 50 cycles is found to be increased by % or more (when the cycle life test after 50 cycles is completed, the data will be added). Thus, it is expected that the surface-treatment by Al-alkoxide solution can be prevented from the elution of Mn, and the active material of the present invention will be useful for power sources of electric vehicle.

6. Claims

1. New positive active material for a rechargeable lithium battery comprising: Mn-included composite metal oxide or a chalcogenide compound for 3V-grade such as LixMnO2, LixMn1-yMyO2 (M=at least one metal selected from the group consisting of Al, CO, Cr, Mg, Fe and La), LixMn1-yMyO2-zFz (M= at least one metal selected from the group consisting of Al, Co, Cr, Mg, Fe and La), LixMn1-yMyO2-zSz

15/ 18

(M= at least one metal selected from the group consisting of Al, Co, Cr, Mg, Fe, or La), Li; or

Mn-included composite metal oxide or a chalcogenid compound with a spinel structure, such as LixMn2O4, LixMn2-yMyO4 (M= at least on metal selected from the group consisting of Al, Co, Cr, Fe, Mg and La), LixMn2-yMyO4-zFz (M = at least one metal selected from the group consisting of Al, Co, Cr, Mg, Fe, or La), LixMn2-yMyO4-zSz (M= at least one metal selected from the group consisting of Al, Co, Cr, Mg, Fe, or La),

(x, y and z have the same meanings with Bellcore),

wherein the metal oxide or compound is surface-treated and is useful in small industrials or huge industrials such as electric vehicle.

- 2. The surface-treatment is performed by using a metal-alkoxide solution.
- 3. The metal-alkoxide solution includes a Si-alkoxide solution, a Mg-alkoxide solution, a Ti-alkoxide solution, an Al-alkoxide solution, and preferably an Al-alkoxide solution.
 - 4. The metal-alkoxide solution has a concentration of 1wt% to 50wt%.
- 5. After the surface-treatment, a heat-treating is performed at 200 to 1000℃ for 1 to 20 hours under air or oxygen atmosphere.
- 6. The metal oxide has a thickness of 1nm to 100nm after the surface-treatment.
 - 7. The content of the metal is 0. % to 10% in the metal oxide.

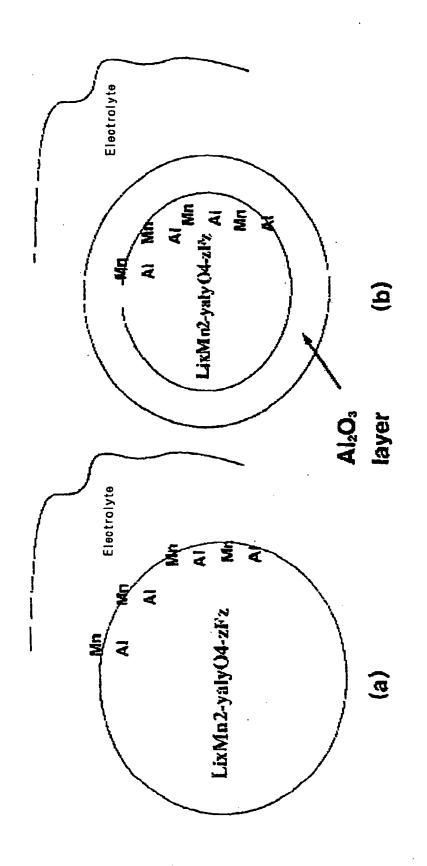


FIG. 1 is drawings showing the structure of positive active materials according to Bellcore and the present invention. (a) Active material according to Bellcore (b) Active material prepared by surface-treating with Al and heat-treating at 300 C

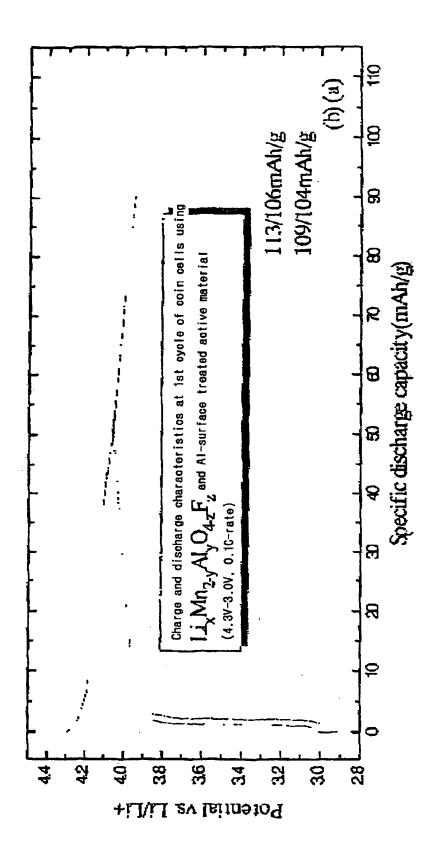


FIG. 2: Charge and discharge characteristics at 1st cycle of coin cells using active material according to Belicore and Al-surface treated active material at high-temperature (50 \mbox{C}) (4.3-3.0V, 0.1C-rate)

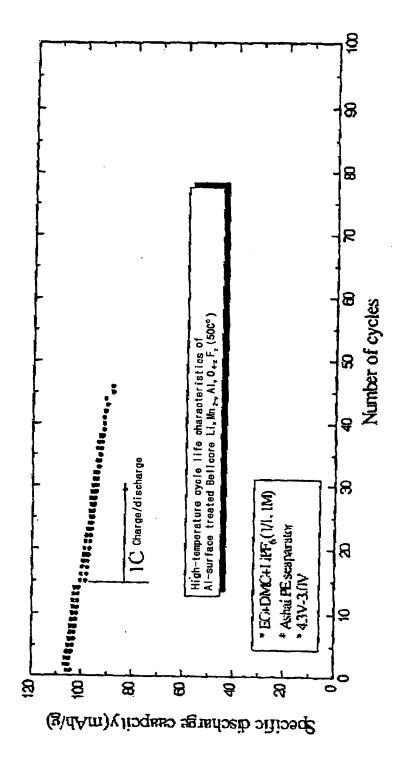


FIG. 3: High-temperature (50℃) cycle life characteristics of Bellcore and Al-surface treated active material